

Emil Herbert Goeckel

BEITRAG ZUR ANALYTIK VON
WEICHMACHERN IN KUNSTSTOFFEN

1963
Frankfurt am Main 1962

BEITRAG ZUR ANALYTIK
VON WEICHMACHERN IN
KUNSTSTOFFEN

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
an der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in
Frankfurt am Main

vorgelegt
von
Emil Herbert Goeckel
aus St.Mandé (Frankreich)
November 1962

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. W. Diemair
 2. Gutachter: Prof. Dr. Pfeleiderer
- Mündliche Prüfung: 10./11. Dez. 1963

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Lebensmittelchemie der Johann Wolfgang
Goethe-Universität zu Frankfurt am Main
auf Anregung des Institutsdirektors,
Herrn Professor Dr.Ing. Dr.phil. W. Diemair,
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr.Dr. W. Diemair, schulde ich aufrichtigen
Dank.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung

	Seite
<u>Über den Stand und die Bedeutung der Kunststoffe in der Lebensmittelindustrie</u>	
Anwendung der Kunststoffe	8
Wechselwirkungen der Lebensmittel mit den Kunst- stoffen	10
Physiologie	12
Die Weichmacher als Kunststoffzusatz	12
Biologischer Abbau	13
Weichmacherwanderung	13
Flüchtigkeit der Weichmacher	14
Kunststoffe und Lebensmittelgesetz	15
Kunststoffkommission im BGA	15

Eigenschaften und Analytik der Weichmacher

Beschreibung einiger Weichmacher	
Dicarbonsäureester	
Phthalate	17
Adipate	20
Phosphate	21
Sulfosäureester	22
Oxycarbonsäureester	22
Polymer Weichmacher	23
Chlorparaffine	24
Monocarbonsäureester	24
Thiodibuttersäureester	25
Die Analytik der Weichmacher	
Direkte Bestimmung der Weichmacher	25
Bestimmung der Weichmacher nach Isolierung	26
Chemische Methoden	26
Alkohole	27
Säuren	27
Physikalische Methoden	29

II. Experimenteller Teil

Die Anwendung einiger analytischer Verfahren zur Untersuchung von Weichmachern

	Seite
Bestimmung von Äthylanilinphosphat in Dosenlacken	33
Versuche mit Dosen	34
Bestimmung des Äthylanilins	37
Die kolorimetrische Bestimmung des Phosphats	38
Aufstellung der Eichkurve	39
Phosphatbestimmung in den Testlösungen	40
Porigkeit	42
Nachweis der Weichmacher mit Hilfe der Ultraviolett- spektroskopie	45
Messung der einzelnen Weichmacher	45
Ester organischer Säuren	48
Ester anorganischer Säuren	53
Verschiedene Weichmacher	55
Der Einfluß der Konzentrationsunterschiede auf die UV-Spektren der Weichmacher	56
Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die UV-Spektren	59
Bestimmung der Komponenten von Weichmacher- gemischen auf Grund ihrer UV-Spektren	60
Die Anwendung der Dünnschichtchromatographie bei der Analytik der Weichmacher	64
Herstellung der Platten	65
Die Anwendung verschiedener Sprühreagentien	66
Die Anwendung der eindimensionalen Dünnschicht- chromatographie	73
Verschiedene Auftragsmassen	77
Der Einfluß der Konzentration des Weich- machers auf die auf der Platte zurückge- legte Strecke	77
Festlegung einer Bezugsgröße zur Be- stimmung der relativen Laufstrecke der Weichmacher	79
Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die R_F -Werte	80

	Seite
Der Einfluß des Alters des Lösungsmittel- gemisches auf die R_A -Werte	86
Möglichkeiten der öfteren Benutzung des gleichen Lösungsmittelgemisches	86
Versuche mit kleinen Platten	91
Die Anwendung der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie	94
Die Anwendung des Stufenverfahrens	95
Versuche mit dem Reaktionsverfahren	97
Die Anwendung der UV-Spektroskopie nach der dünnschichtchromatographischen Trennung	100
Vergleich mit den Arbeiten von PEEREBOOM und BRAUN	101
Die Identifizierung unbekannter Weichmacher	105

III. Zusammenfassung

IV. Anhang

Abkürzungsverzeichnis	112
Ultraviolettspektren der Weichmacher	114
Retentionswerte der Weichmacher bei der Dünnschichtchromatographie	118

V. Literaturverzeichnis 131

I. EINLEITUNG

Die Kunststoffe stellen eine Werkstoffgruppe dar, die einen erheblichen Einfluß auf die moderne industrielle Entwicklung ausübt. Ihre Eigenschaften können vielfältig für jeden bestimmten Zweck abgewandelt werden. Auch in der Lebensmittelindustrie verdrängen die Kunststoffe die herkömmlichen Werkstoffe mehr und mehr und sind ein unentbehrlicher Rohstoff der Verpackungsindustrie. Die Verpackungswirtschaft "wird der immer potentiellere Verbraucher von Kunststoffen" (1).

Der Wert der Produktion an Verpackungsmitteln hat sich in Deutschland seit dem Jahre 1957 von 162,7 Millionen DM um 104% auf 332,2 Millionen DM im Jahre 1960 erhöht (2). Allein in den letzten fünf Jahren hat die Erzeugung von Tüten, Beuteln und Säcken aus Kunststoffen den Wert von 107 Millionen DM erreicht und ist um 168% gestiegen. Die entsprechenden Gegenstände aus Papier hatten einen Wertzuwachs von 28%. Auf dem Lebensmittelsektor soll damit der Gleichstand zwischen Kunststoff und Papier erreicht sein (3).

Für Verpackungszwecke stehen in zunehmendem Maße Folien zur Verfügung, deren Herstellung von 92 Millionen DM im Jahre 1960 auf 110 Millionen DM im Jahre 1961, also um rd. 17% zugenommen hat. Somit wird die Hälfte der gesamten Folienproduktion für Verpackungszwecke benötigt. Daran hat die Verpackung von Lebensmitteln einen nicht zu vernachlässigenden Anteil (4).

Zwar kann durch das Verpacken von Lebensmitteln in Kunststoff-Folien die Haltbarkeit z.B. von Fleisch ohne zusätzliche Maßnahmen nicht wesentlich erhöht werden (5), trotzdem liegen die Vorteile der hygienischen, verkaufsfördernd durchsichtigen Packungen, die aus den Selbstbedienungsläden nicht mehr wegzudenken sind, auf der Hand.

Neben unlackierten, wasserdampfdurchlässigen Folien für Hülsenfrüchte, Zucker und Teigwaren gibt es lackierte, siegelfähige Folien für die vollautomatische Verpackung von Waffeln, Keksen, Brot, geschälten Nüssen und tiefgefrorenen Lebensmitteln. Dazu kommen polymerbeschichtete Folien für hygroskopische Lebensmittel wie Gebäck, Vitaminbonbons, Trockenobst, sterilisiertes Brot und Klarsichtpackungen. Die Verbundfolien (zusammengeklebte oder geschweißte oder gemeinsam vergossene Folien) eignen sich für Fleischwaren, Käse und geräucherten Fisch, als Beutelpackung von

Senf, Mayonnaise, Fleischsalat, Essiggurken, Hering in Lake u.a.m. Für Obst, Gemüse, Kartoffeln, Brot und Tiefkühlerzeugnisse bes. Geflügel werden Polyäthylenfolien eingesetzt. Durch Lackierung wasserdampf-, gas- und aromadicht gemachtes Zellglas kann ebenso hergestellt werden wie solche Folien, die genau definierte Wasserdampfdurchlässigkeit besitzen. Schrumpf-Folien aus Polyvinylchlorid, die sich durch die Einwirkung von Heißluft ganz glatt, "hauteng" dem Füllgut anschmiegen, werden zur Verpackung von Obst und Gemüse benutzt (4). Sogar für die Verpackung von Gewürzen (Pfeffer) kommen die Kunststoffe zur Anwendung (6). Bei Zitrusfrüchten werden Polyvinylacetatüberzüge zu ihrer Haltbarkeit verwendet (20).

Auch für den Transport der Waren werden immer mehr Kunststoffe herangezogen. Für Moste und Weine stehen Großbehälter aus glasfaserverstärktem Polyester zur Verfügung, die bei 10 000 l Fassungsvermögen nur 300 kg Eigengewicht besitzen und sehr leicht zu säubern sind. Kunststoffrohre aus Hart-PVC oder Polyäthylen haben auch noch die Eigenschaft, auf Grund ihrer glatten Oberfläche der Weinsteinausscheidung entgegenzuwirken (7).

Leitungen aus Kunststoffen werden in lebensmittelverarbeitenden Betrieben und im Getränkeausschank immer mehr benutzt. Bei Milch und Milcherzeugnissen wird der Kunststoff zum Transport und zur Verpackung eingesetzt, sei es als im Spritzgußverfahren hergestellte Dosen, Flaschen, Kanister oder als mit Kunststoff beschichtete Papiere oder Aluminiumfolien (8,9).

Die kunststoffbeschichteten Papiere haben den großen Vorteil, ohne Weichmacherzusatz geschmeidig, genügend steif und atmungsaktiv zu sein. Sie sind zwar durchlässig für CO_2 , aber nicht für Wasserdampf (11).

Statt Limonadenflaschen werden, um Platz, Gewicht, Reinigung und Kosten zu sparen, Kunststoffbeutel verwendet, in denen bei kohlen-säurehaltigen Produkten die Kohlensäure erst im Augenblick des Ausgießens aus dem Beutel in Freiheit gesetzt wird (12).

Nach (8) soll sich der Einsatz von Kunststoff-Korken trotz hygienischer Vorteile nicht bewährt haben, da die Elastizität des Naturkorks nicht erreicht werden könnte. Ein Polyamidüberzug über den Naturkorken eignet sich nicht, da eine wertmindernde

Beeinflussung bei empfindlichen Gütern wie etwa Wein organoleptisch festgestellt wurde. Heute geht man dazu über, halbnylonisierte Naturkorken zu nehmen (7).

Lebensmittel werden ausser in den gegen Korrosion (13) mit Kunststoff-Lacken und -Harzen ausgekleideten (vernierten) Dosen jetzt in Kunststoffbehältern verpackt, um dann nach modernen Verfahren haltbar gemacht werden zu können. (14) Neuerdings werden Speisen in tischfertigem Zustand auf Kunststoffteller gebracht und dann tiefgefroren (15,16). Vor dem Genuss werden sie auf dem Wasserbad erwärmt. Ausser der Geruchfreiheit bei der Zubereitung der Mahlzeit z.B. bei Heringen, wird das Abwaschen des entsprechenden Geschirrs gespart (17).

Bei den transparenten Weich-PVC-Tuben wird die Haltbarkeit der darin verpackten Mettwürste dadurch erhöht, daß nur immer so viel Mettwurst die Tube verlässt, wie gebraucht wird (18).

Statt des Verlötens (Bleigehalt!) von Konservendosen werden Kunststoffe als Dichtungsmaterialien herangezogen (19).

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die z.T. jetzt in der Lebensmittelindustrie eingesetzten Ionenaustauscher, die nach ihrer evtl. Zulassung möglicherweise eine größere Verbreitung finden werden, meist auf Kunststoffen aufgebaut sind (4).

Fruchtsäfte können mit Polyamidpulver stabilisiert (geschönt) werden, ohne daß eine geruch- oder geschmackliche Beeinflussung der Qualität erfolgen soll (21).

Wechselwirkungen der Lebensmittel mit den Kunststoffen. Zum Einsatz in der Lebensmittelindustrie werden die verschiedensten Kunststoffe synthetisiert, deren Zahl ständig steigt. Einige Eigenschaften der Kunststoffe in ihrem Verhalten gegenüber Lebensmitteln sollen beschrieben werden.

Der Übergang von fremden Stoffen auf die Lebensmittel, wenn sie mit Kunststoffen in Berührung kommen, ist unerwünscht. Während PFAB (22) die Löslichkeit von Polystyrol und Polyäthylen in heißem Fett von 80°C verneint, hat MÜLLER (23) festgestellt, daß heißes Fett von 90°C das Polystyrol, weniger das Polyäthylen, angegriffen hat. Polystyrol gibt auch leicht an Alkohol (monomeres) Styrol ab (24). WANGER (25) untersuchte die Beständigkeit von Kunst-

stoffen gegenüber Spirituosen und Spriten und stellte fest, daß nicht nur die Art des Kunststoffes eine Rolle spielt, sondern auch die Art der Verarbeitung (Heißspritzverfahren, Einbrennlack) und die Art der Verwendung, so daß sich einmal ein Kunststoff diesen aggressiven Stoffen gegenüber stabil verhält, ein anderes Mal nicht (8).

Polyamide können Wasser aufnehmen und Spaltprodukte abgeben, so daß ihre Verwendung bei Spirituosen stark umstritten ist (8).

Unbeständig gegenüber Sonnenlicht sind die Kautschukmischpolymerisate, da sie spröde werden (26).

Polyäthylen besitzt sehr gute Eigenschaften, nimmt praktisch kein Wasser auf und ist sehr schön elastisch. Allerdings ist festgestellt worden, daß sich sowohl Bakterien (27) als auch Schimmelpilze auf Polyäthylenmaterial ansiedeln und zu Verfärbungen führen können (28,29). Die Kolonie der Schimmelpilze breitet sich in den Unebenheiten und feinen Rissen der relativ empfindlichen Kunststoffoberfläche aus und ist mit normalen Reinigungsmitteln nicht zu entfernen. Hart-Polyäthylen eignet sich besonders gut zur Verpackung von Lebensmitteln, da es für Gase und Dämpfe undurchlässig ist, ohne Weichmacher hergestellt wird und keine Monomerenreste enthält. Für kochfeste Packungen und auch als Fischkästen ist es brauchbar (30).

Von allen Kunststoffen aber scheint das Polypropylen (26, 31, 32, 33) für die Lebensmittelindustrie der Kunststoff der Wahl zu werden. Es soll gegen Fett und Öl widerstandsfähig sein, Temperaturen bis 138°C vertragen und eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit (Tabelle 1) besitzen. Seine Ergiebigkeit (Tabelle 2) gegenüber Zellglas und Polyäthylen ist größer. Auch die Gasdurchlässigkeit (Tabelle 3) ist geringer. Insbesondere durch biaxiales Verstrecken werden diese guten Eigenschaften erhöht (34,35).

Tabelle 1:

Wasserdampfdurchlässigkeit bei einer 25 μ dicken Folie aus:		
Zellglas	unlackiert	sehr hoch
	lackiert	3-15 g/m ³ /24 Std. b. 38°C
Polyäthylen		4-18 " 90% rel.
Polypropylen		7-11 " Luftfeuchtigkeit
	biaxial verfestigt	4-6 "

Tabelle 2:

Ergiebigkeit bei einer 25 μ dicken Folie aus:	
Zellglas	27,8 m ² / kg
Polyäthylen	41,3 - 42,7 "
Polypropylen	43,6

Tabelle 3:

Gasdurchlässigkeit einer Folie von 25 μ bei 25°C und Atmo- sphärendruck aus:			
Zellglas	<u>O₂</u> 7 cm ³ /m ²	<u>CO₂</u> 0,7-3,0 cm ³ /m ² / 24h	
Polyäthylen	1900 "	900 "	
Polypropylen	1500 "	730 "	
biaxial verfestigt	920 "	-	

Physiologie. Der Verwendung von r e i n e n Kunststoffen (Polymeren) stehen grundsätzlich keine physiologischen Bedenken im Wege. Aber die Zusatzstoffe (Weichmacher und Stabilisatoren) (52, 53) und eventuell vorhandene Monomerenanteile, die ja mehr oder weniger herausgelöst werden können, sind nicht immer als unbedenklich für die menschliche Gesundheit anzusehen. Mehrere Autoren (54,55,56,57,60) haben sich mit dem physiologischen Verhalten und den lebensmittelchemischen und lebensmittelrechtlichen Fragen der Kunststoffe, Weichmacher und weichgemachten Kunststoffe befasst. Vor der jeweiligen Benutzung eines Kunststoffes (mit oder ohne Weichmacherzusatz) für einen bestimmten Verwendungszweck ist seine Brauchbarkeit für diesen Verwendungszweck eingehend zu prüfen, da das Verhalten der vielen neuen Werkstoffe gegenüber den Lebensmitteln noch zu wenig bekannt ist und immer wieder neue Werkstoffe synthetisiert werden.

Die Weichmacher als Kunststoffzusatz. Bei der Anwendung vieler Kunststoffe in der Lebensmittelindustrie, besonders der Folien, ist es ein großer Nachteil, daß den reinen Kunststoffen zur Verbesserung ihrer Eigenschaften Zusatzstoffe beigelegt werden müssen. Wichtige und häufig verwendete Hilfsstoffe sind die Weichmacher, die MELLAN (36) als "Schlüsselmaterial" der plastischen Produkte bezeichnet.

In den USA waren 1960 60% der hergestellten Weichmacher Phthalate, deren Erzeugung 23 Millionen lbs betrug und bis zum Jahre 1965 auf 450 Millionen lbs anwachsen soll (37, 38, 39). 75% der Weichmacher wurden in Vinylpolymerisaten und 10% in Cellulosederivaten verarbeitet.

Biologischer Abbau. PVC ist oft durch seinen Gehalt an Weichmachern dem biologischen Abbau ausgesetzt (40). Es wird deshalb erwogen, solche Weichmacher zu verwenden, die nicht schimmeln, oder fungicide Zusätze beizugeben. Von dem Di-isodecyl-4,5-epoxytetrahydrophthalat wird berichtet, daß es PVC-Folien schimmelfest macht. Es besitzt dabei ausserdem noch eine Epoxy-stabilisatoreneigenschaft (41).

Weichmacherwanderung. Die Hauptschwierigkeit bei der Anwendung der Weichmacher für Kunststoffe, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen sollen, ist, daß die Weichmacher aus dem Kunststoff in das Lebensmittel einwandern können. EICH (42) stellte fest, daß mit Butylstearat weichgemachtes Polyvinylidenchlorid an Schmalz (S) und Erdnußöl (Ö) bei Zimmertemperatur in drei Tagen 28,4% (S) und 39,9% (Ö) bei 100°C nach 2 Std. aber 83,5% (S) und 82,5% (Ö) des zugesetzten Weichmacher abgegeben hatte. Eine mit Dicyclohexylphthalat weichgemachte regenerierte Cellulose verlor bei Zimmertemperatur nach 4 Std. 69,2% (S) und 46,8% (Ö) und eine PVC-Folie bei 100°C innerhalb von 2 Std. 53,4% (S) und 51,8% (Ö) Weichmacher. KNAPPE (43) konnte bei Untersuchungen der physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Weichmacherwanderung, trotz der Tatsache, daß bei erhöhter Flüchtigkeit des Weichmachers auch eine erhöhte Wanderung vorhanden ist, keinen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Weichmacherflüchtigkeit und der Weichmacherwanderung feststellen.

Das Problem der Weichmacherwanderung wurde auch von anderen Autoren behandelt (44,45). So hat FINK an Celluloseacetatfolien, denen Triphenylphosphat und Dimethylglykolphthalat zugesetzt war, die Beobachtung gemacht, daß die Folienstärke auf die Höhe der Weichmacherextraktion einen größeren Einfluß hat, als die Teilchengröße der Folienstücke, indem bei dünnen Folien viel mehr Weichmacher durch Äther herausgelöst wird. Dies ist insbesondere beim Triphenylphosphat der Fall, das von Kokosfett in beachtlichen Mengen herausgelöst wurde.

Andererseits stellen KLIMMER und NEBEL (46) fest, daß durch die Anwesenheit des Weichmachers bei Weich-PVC die Mengen des herausgelösten Stabilisators beträchtlich größer sind als bei Hart-PVC.

Einen gegen sämtliche Lebensmittel beständigen Weichmacher gibt es nicht (47). Ein mit einem Phthalat weichgemachtes PVC ist zwar wasserbeständig, gegenüber einer Seifenlösung verhält es sich wieder ganz anders. Von Alkohol (30%) wird ein mit Polymerweichmacher versetztes PVC nicht angegriffen, ebenso ist es - mit Trikresylphosphat weichgemacht - gegen Benzin beständig.

THINIUS und SCHRÖDER (48) untersuchten die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lebensmitteln und weichgemachten PVC-Folien. Bei Lebensmitteln mit hohem Disaccharidgehalt (Rübenzucker, Marmelade) konnte praktisch keine Weichmacherwanderung festgestellt werden, ebenso bei Lebensmitteln auf Polysaccharidbasis (Mehl, Kekse). Allerdings war bei Butterkeksen die bei Ölen und Fetten beobachtete große Wanderungsgeschwindigkeit der Weichmacher zu berücksichtigen. Die Folien konnten unter dem Einfluß von Fetten und Ölen brüchig werden. Azetyltributylzitat macht eine Ausnahme. Bei Milch wurde eine Geschmacksbeeinflussung durch den Weichmacher festgestellt. Eiweiß hemmt die Wanderungsgeschwindigkeit des Weichmachers, so daß sowohl bei Magermilchpulver als auch bei Vollmilchpulver günstige Verhältnisse angetroffen wurden. Die guten Ergebnisse beim Speisequark wurden von Fettkäse mit 40% i.T. nicht eingehalten. Nach BERGER (49) wurde bei Zusatz von 10% C₁-C₁₀-Phthalaten als Weichmacher für Acryl-Methacrylharze keine Wanderung festgestellt. Auch eine Verwendung von 22% Diäthylphthalat bei Celluloseazetat wurde nicht durch die Weichmacherwanderung verhindert.

Flüchtigkeit der Weichmacher. MINEMATU (50) berichtet, daß sich durch die Flüchtigkeit der Weichmacher an der Luft die physikalischen Eigenschaften von Weich-PVC-Folien verschlechtern, und schlägt eine Bestimmungsmethode zur Erfassung dieser Weichmacherverluste vor. THINIUS und Mitarbeiter (51) vergleichen die Flüchtigkeit der reinen Weichmacher mit der von in Folien verarbeiteten Weichmachern. Bei reinen Weichmachern bewirkt eine Temperaturerhöhung von 13°C eine Erhöhung der Flüchtigkeit um 50%. Die gleiche Zunahme der Flüchtigkeit wird bei in Folien verarbeiteten Weichmachern schon nach einer Temperatursteigerung

von 7°C erreicht.

Kunststoffe und Lebensmittelgesetz. Nach dem Lebensmittelgesetz vom 21.12.58 §2,1 (61) sind "Gegenstände, die dazu bestimmt sind, bei der Gewinnung, Herstellung, Zubereitung, Abmessung, Auswägung, Verpackung, Aufbewahrung, Beförderung oder dem Genuß von Lebensmitteln verwendet zu werden und dabei in unmittelbare Berührung zu kommen" als Bedarfsgegenstände definiert. Auf sie findet § 4b,5 des Lebensmittelgesetzes Anwendung. Danach ist es verboten, "Bedarfsgegenstände ... so zu verwenden, daß von ihnen fremde Stoffe auf Lebensmittel oder ihre Oberfläche gelangen, ausgenommen gesundheitlich, geruchlich oder geschmacklich unbedenkliche Anteile, die technisch unvermeidbar sind". Notwendige besondere Regelungen für die Verwendung der Kunststoffe in der Lebensmittelindustrie gibt es in der Bundesrepublik Deutschland nicht.

In Österreich besteht ein "Erlass über die Zulassung von Kunststoffen zur Herstellung von Geschirren, Behältnissen und Geräten, die im Lebensmittelverkehr Verwendung finden" (61a). In Frankreich sind Listen von genehmigten Hilfsstoffen für Lebensmittel-Verpackungsmaterial aufgestellt worden (60). Stoffe, die mit dem Lebensmittel in Berührung kommen, dürfen nach dem französischen Lebensmittelgesetz keinerlei Spuren von Bestandteilen, die normalerweise in Lebensmitteln nicht vorkommen, abgeben. Geradezu großzügig erscheint dagegen der amerikanische Grundsatz, der duldet, daß unschädliche Fremdstoffe innerhalb gewisser Toleranzen vorhanden sein können. In den USA sollte im März 1961 entschieden werden über die Zulassung der Kunststoffe zur Lebensmittelverpackung. Diese Regelung wurde aber auf unbestimmte Zeit verschoben, da sonst zu viele Kunststoffe - wegen der ungenügenden Sicherheit über die Kenntnis ihrer Unschädlichkeit - hätten verboten werden müssen (62).

Kunststoffkommission im BGA. Beim Bundesgesundheitsamt der Bundesrepublik Deutschland wurde im Jahre 1957 (56a) eine "Kommission für die gesundheitliche Beurteilung von Kunststoffen und anderen Polymeren im Rahmen des Lebensmittelgesetzes (Kunststoffkommission des BGA)" (64) berufen, die sich mit den entsprechenden Fragen zu befassen hat und künftigen gesetzlichen Regelungen den Weg berei-

ten soll durch die Herausgabe von Richtlinien. Von diesem Gremium sind bisher im Bundesgesundheitsblatt 11 Empfehlungen (63,65) zur gesundheitlichen Beurteilung von Kunststoffen im Rahmen des Lebensmittelgesetzes und 3 Empfehlungen zur Untersuchung von Kunststoffen, soweit sie als Bedarfsgegenstände im Sinne des Lebensmittelgesetzes verwendet werden, veröffentlicht worden (63,66).

Nach diesen Empfehlungen sollen weichgemachte Kunststoffe nicht unbedingt als Bedarfsgegenstände Verwendung finden, sofern die Gefahr besteht, daß Weichmacher auf die Lebensmittel übergehen können. Das heisst nun nicht, daß grundsätzlich weichmacherhaltige Kunststoffe verboten wären, aber es muß der Nachweis geführt werden, daß keine Stoffe abgegeben werden (67). Trockene Güter, die in weichgemachtem Celluloseazetat verpackt sind, wie Nudeln und Erbsen, machen keine Schwierigkeiten. Dagegen treten Schwierigkeiten bei weichgemachtem Kautschukhydrochlorid oder Polyvinylidenmischpolymerisat, wenn feuchte oder fetthaltige Lebensmittel darin verpackt werden, auf.

Für die Analytik besteht somit die Aufgabe, in Bedarfsgegenständen, insbesondere in Folien, auftretende Weichmacher zu isolieren, zu identifizieren und ihren Gehalt zu bestimmen. Im Folgenden sollen zunächst einige Weichmacher beschrieben und Möglichkeiten zur Analytik der Weichmacher aufgezeigt werden. Anschließend sollen kolorimetrische, ultraviolett-spektroskopische und dünnschichtchromatographische Versuche zur Analytik der Weichmacher beschrieben werden.

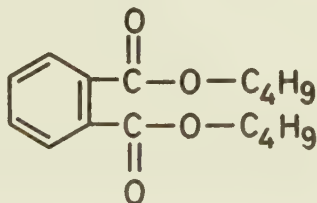
Eigenschaften und Analytik der Weichmacher

Beschreibung einiger Weichmacher. In Anlehnung an die in einem nicht veröffentlichten Entwurf der Kunststoffkommission (68) genannten Weichmacher und Weichmachergruppen wurden die im folgenden beschriebenen Weichmacher untersucht. Das heisst nun nicht, daß unbedingt alle Substanzen vom Hersteller zur Verwendung in Bedarfsgegenständen vorgesehen sind. Die gemachten Angaben stützen sich auf Veröffentlichungen von GNAMM-SOMMER (69), THINIUS (70,71) und MERZ (72). Ausserdem wurden die Firmenschriften der BASF (73) und von BAYER (74) berücksichtigt.

Dicarbonsäureester

Phthalate

Dibutylphthalat, (in Tabellen benutzte Abkürzung: BP), Handelsname z.B. Palatinol C, Molekulargewicht 278, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,491-$



1,493, gefunden: 1,4921, ist eine farblose, klare, geruchlose, niedrigviskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt von 212-218°C bei 20 Torr. Die Flüchtigkeit bei 30°C beträgt in 20 Std. 0,2%, in 160 Std. 0,5%. Die Verdampfungsrate in 100 Std. bei 90°C ist 14 - 16 %. Die Wasserlöslichkeit beträgt 0,04% bis 0,013%. Dibutylphthalat ist lichtecht und kältefest und kann mit PVC, Acetylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseäther, Celluloid, Polystyrol, Kautschukhydrochlorid, Polyvinylbutyral, Polyacrylat verwendet werden. Unverträglich ist es mit Polyamid und Polyäthylen. Neben dem Dioctylphthalat ist es der meistgebrauchte Weichmacher.

Physiologie: Das Dibutylphthalat besitzt eine relativ geringe

Toxizität. Es kann aber milde Hautreizungen hervorrufen (75) und SMITH (76) kam zu dem Ergebnis, daß er für die Verwendung bei Kunststoffen zur Lebensmittelverpackung noch als ungeeignet zu betrachten sei.

Di-iso-butylphthalat, (BiP), z.B. Palatinol IC, Molekulargewicht 278, besitzt die gleichen Eigenschaften wie das Dibutylphthalat. Der Brechungsindex beträgt nach Angaben der Literatur $n_D^{20} = 1,489$, gefunden wurde $n_D^{20} = 1,4897$. Die Kältefestigkeit der mit ihm hergestellten Kunststoffe ist geringer als beim Dibutylphthalat.

Di-(2-äthyl-hexyl-)phthalat, Dioctylphthalat, (OP), z.B. Palatinol AH, Formel: $C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$, MG: 390, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,486 - 1,487$; gefunden: 1,4867 ist eine farblose, klare, fast geruchlose, ölige Flüssigkeit mit dem Siedeintervall bei 20 Torr von 260-265°C. Die Flüchtigkeit bei 105°C nach 24 Std. beträgt 4,1% (bei Dibutylphthalat 36%). Die Wasserlöslichkeit liegt unter 0,01%. Die mit seiner Hilfe hergestellten Kunststoffe sind licht- und witterungsbeständig. Bei thermischer Beanspruchung des Kunststoffes ist es gut brauchbar. Der Extraktionsverlust in Öl kann zwischen 12 und 22% liegen. Hauptsächlich wird das Dioctylphthalat für PVC angewandt. Es verträgt sich mit Acetobutyral, Polyvinylacetal schlecht und ist unverträglich gegenüber Acetylcellulose, Tripropionat, Polyvinylacetat und Polyamid. Polyäthylen und Polyisobutylen kann es in kleinen Mengen zugefügt werden.

Physiologie: Dioctylphthalat wird von vielen Autoren (76-78) als der am wenigsten toxische Weichmacher angesehen. Allerdings gilt auch hier, daß es nicht nur auf den betreffenden Weichmacher, sondern auch auf den Verwendungszweck der mit ihm weichgemachten Kunststoffe ankommt. So sehr Dioctylphthalat für Verpackungsfolien fettfreier Güter und für Leitungsrohre u.ä., die mit Wasser, Bier oder Milch in Berührung kommen, brauchbar ist, so sehr ist es ungeeignet für die Anwendung bei fetthaltigen Gütern: Wurst, Fett und Öl, da das Dioctylphthalat sehr leicht durch diese Stoffe aus den Folien herausgelöst wird.

Dinonylphthalat, (NP), z.B. Palatinol DN, Formel: $C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$, MG: 418, $n_D^{20} = 1,4862 - 1,4870$; gefunden: 1,4871 ist eine schwach riechende, stark viskose Flüssigkeit mit dem Siedebereich bei

20 Torr von 278-285°C. Es ist praktisch in Wasser unlöslich. Es verträgt sich schlecht mit Polyvinylacetal und Polyamid. Bei Acetylcellulosen, Polyäthylen und Polyvinylacetat kann es nicht verwendet werden. Die Weichmacherwirkung geht mit wachsender Kettenlänge des Alkohols zurück.

Physiologie: Nach HARRIS ist es unschädlich (80).

Didecylphthalat, (DP), z.B. Palatinol Z, $C_{26}H_{54}(COOC_{10}H_{21})_2$, MG:446, $n_D^{20}=1,480 - 1,485$; gefunden: 1,4847 ist eine klare, ganz schwach riechende Flüssigkeit mit dem Siedebereich von 285-300°C bei 20 Torr. Es ist praktisch wasserunlöslich und kann mit Acetylcellulose, Polyäthylen, Polyvinylacetal und Polyamid nicht verarbeitet werden.

C_8-C_{10} - Fettalkolphthalate, (VP), z.B. Palatinol F, sind Ester der Phthalsäure mit Vorlauffettalkoholen wechselnder Zusammensetzung. $n_D^{20}=1,484$; gefunden: 1,4897. Es ist eine klare, ölige Flüssigkeit, die ein Siedeintervall von 265-320°C (20 Torr) besitzt, und wegen ihrer guten Licht-, Kälte- und Wärmebeständigkeit besonders bei PVC angewandt wird.

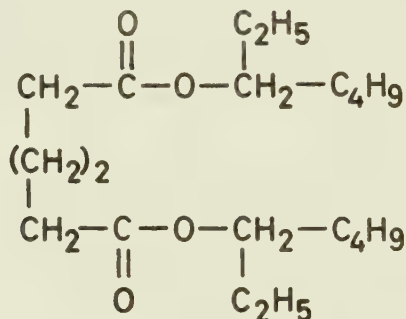
Dimethylglykolphthalat, (MGP), z.B. Palatinol O, Formel: $C_6H_4[COO(CH_2)_2OCH_3]_2$, MG: 282, $n_D^{20}= 1,491 - 1,503$; gefunden: 1,5029 ist eine ganz schwach gelbliche, niedrigviskose und schwach riechende Flüssigkeit mit dem Siedebereich von 228-245°C (20 Torr). Die Flüchtigkeit ist gering und die Wasserlöslichkeit beträgt 0,85%. Es ist unlöslich in Benzin und Mineralölen. Für Gegenstände, die der Kälte ausgesetzt werden sollen, ist es unbrauchbar. Dieser als ergiebigster Weichmacher bekannte Stoff ist unverträglich für Polyäthylen, PVC (über 60% Chlor) und Polyamid und wird hauptsächlich in Lacken und Celluloseestern verwendet.

Dibutylglykolphthalat, (BGP), z.B. Palatinol K, MG: 366, $n_D^{20}=1,488-1,489$; gefunden: 1,4865, $C_6H_4[COO(CH_2)_4OC_4H_9]_2$ ist eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit mit wenig Geruch, die zwischen 240° und 270°C (20 Torr) siedet. Es ist in Wasser zu 0,03% - 0,1% löslich. Verträgt sich nicht mit Polyäthylen und Chlorkautschuk und wenig mit PVC (über 60% Chlor enthaltend).

Physiologie: Es ist zwar wenig toxisch, sollte aber für Bedarfsgegenstände nicht benutzt werden (70).

Adipate

Di-(2-äthyl-hexyl)adipat, Dioctyladipat, (OA), z.B. Plastomoll DOA, MG: 370, $n_D^{20}=1,447-1,449$; gefunden: 1,4477 ist eine klare, praktisch geruchsfreie Flüssigkeit mit dem Siedebereich von 247-253°C (20 Torr). Es ist in Wasser löslich, ist lichtecht und wärmostabil, genau wie das entsprechende Phthalat, wobei es etwas schwerflüchtiger ist.



Es gibt den mit ihm verarbeiteten Kunststoffen eine ausgezeichnete Kältefestigkeit. Unverträglich bzw. schlecht verträglich ist es mit Polyäthylen, Polyvinylbutyral, Äthyl- und Acetylcellulose, Polyvinylacetat und -butyrat. Es wird besonders bei PVC angewandt.

Physiologie: Dioctyladipat ist ungiftig und wirkt nicht toxisch (81).

Dinonyladipat, (NA), z.B. Plastomoll NA, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_9\text{H}_{19}$, MG: 398, $n_D^{20}=1,448-1,453$; gefunden: 1,4518 ist eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit, die einen schwachen Geruch besitzt und zwischen 260°C und 270°C (20 Torr) siedet. Wie Dioctylphthalat ist es schwerflüchtig und wasserunlöslich. Es wird hauptsächlich bei PVC, Nitrocellulose und Kautschuk angewendet. Besonders solchen Kunststoffen aus Kautschuk, die kältefest sein müssen, wird das Dinonyladipat zugesetzt. Da leichte Ausschwitzungserscheinungen bei PVC möglich sind, wird es gerne mit Dioctylphthalat verschnitten.

Phosphate

Trikresylphosphat, (KP), z.B. Disflamoll TKP, MG:368, $n_D^{20}=1,55-1,56$; gefunden: 1,5566 ist eine gelbliche bis braune, schwach nach Kresol riechende Flüssigkeit mit einem Siedebereich von $278-285^{\circ}\text{C}$ (20 Torr). Es besitzt eine Flüchtigkeit bei 90°C nach 100 Std. von nur 0,5% . In Wasser ist es bei 85°C zu 0,002% löslich, nimmt aber Wasser bis zu 0,35% auf. Es ist nicht sehr kältefest und wenig lichtecht.



Besser sind die Wetter- und Wärmebeständigkeit. Durch Öle ist es schlecht extrahierbar. Ausser bei Polyamiden, Polyurethanen, Polystyrol und Celluloseazetaten ist Trikresylphosphat universell anwendbar. Heute werden meist α -Trikresylphosphat-arme Ester verwendet.

Physiologie: Die toxische Wirkung des α -Trikresylphosphat-haltigen Esters ist bekannt. Obwohl jetzt orthoesterarme Phosphate hergestellt werden können, ist die Verwendung bei Bedarfsgegenständen nicht vertretbar.

Trichloräthylphosphat, (PC), z.B. Genomoll P, Disflamoll TCA, $(\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_3\text{PO}$, MG: 286, $n_D^{20}=1,467-1,480$; gefunden: 1,472 ist eine klare, farblose, niedrigviskose Flüssigkeit mit einem Siedebereich von $205-208^{\circ}\text{C}$ (20 Torr). Die Flüchtigkeit nach 100 Std. bei 90°C beträgt etwa 8%. In Wasser von 20°C ist es zu 0,05% löslich und in Benzin ist es unlöslich. Es macht die Kunststoffzeugnisse kältebeständig, lichtecht und witterungsbeständig. Lackfilme werden schwer entflammbar. Hauptsächliche Anwendung findet es bei Nitro- und Acetylcellulose, Celluloseäthern und Polyurethanen. Meist wird es in Mischung mit anderen Weichmachern verwendet. Bei längerer Erwärmung (110°C) ist eine leichte Zersetzung möglich.

Physiologie: Das Trichloräthylphosphat ist noch nicht eingehend untersucht worden. Aber das Einatmen der Dämpfe ist nicht ungefährlich wegen der leichten Zersetzbarkeit in der Hitze.

Tri-(2-äthyl-hexyl)phosphat, Tricetylphosphat, (TOP), z.B. Dis-flamoll TOF, $\text{[C}_4\text{H}_9\text{CH(C}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{O]}_3\text{PO}$, MG: 435, $n_{\text{D}}^{20}=1,442-1,4434$; gefunden: 1,4431 ist eine wasserhelle, fast geruchlose Flüssigkeit mit dem Siedebereich um 220°C (5 Torr). Der Verdampfungsverlust beträgt nach 100 Std. bei 90°C 2,5%. Es ist in Wasser zu 0,01% löslich, nimmt aber bei Raumtemperatur bis zu 1,6% Wasser auf (Dioctylphthalat nur 0,2%). Die mit ihm hergestellten Kunststoffe sind sehr kältefest und brennen nicht leicht. Bei Celluloseestern, Vinylpolymerisaten, Celluloseacetatbutyrat und Polyvinylacetat ist es unbrauchbar. Die elektrischen Eigenschaften sind geringer als beim entsprechenden Phthalat, auch sind die Extraktionsverluste bei PVC-Folien durch Wasser oder Öl (bis zu 21%) größer als beim Dioctylphthalat.

Äthylanilinphosphat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 3\text{H}_3\text{PO}_4$, MG: 537, ist eine weiße, kristalline Substanz mit stark eigentümlichem Geruch, die leicht zersetzlich ist. Durch längeres Stehenlassen unter Lichteinwirkung wird sie sehr schnell hellblauviolett, später dunkel, dann graubraun.

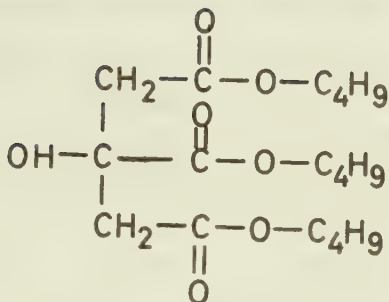
Sulfosäureester.

Alkylsulfonsäureester des Phenols/Kresols, (PS), Mesamoll, $n_{\text{D}}^{20}=1,498-1,499$; gefunden: 1,4985 ist eine hochviskose, gelbliche, lichtempfindliche Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillierbar ist. Es ist wenig flüchtig und in Wasser unlöslich. Mit Mesamoll hergestellte Kunststoffgegenstände sind zwar wetterbeständig, aber wenig lichtecht und wärmestabil. Gegen Alkalien und Säuren sind diese Stoffe auch empfindlich. Mesamoll ist wenig brauchbar bei Celluloseacetobutyrat, Polyvinylacetat und Polystyrol. In Mischungen mit Phthalaten u.a. werden seine Eigenschaften verbessert.

Physiologie: Mesamoll wird als unbedenklich erachtet.

Oxycarbonsäureester.

Tributylcitrat, (BC), z.B. Citrofol BI, MG: 360, $n_{\text{D}}^{20}=1,4459$; gefunden: 1,4455



ist ein farbloser, geruchloser Weichmacher, der bei 220°C (5 Torr) siedet. Er ist relativ stark flüchtig mit 3,4% bei 105°C nach 120 Std. (Dibutylphthalat 6,5%). In Wasser von 25°C ist er bis zu 0,002% löslich und leicht hydrolytisch zu spalten. Unverträglichkeit besteht mit Acetylcellulose und Cellulosemischester.

Physiologie: Das Tributylcitrat ist für Lebensmittelzwecke geeignet.

Acetyl-tri-(2-äthyl-hexyl)citrat, Acetyltriocetylcitrat, (OC), z.B. Citrofol O II, $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_2(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_3$, MG: 571, $n_D^{20} = 1,452$; gefunden: 1,4529 ist eine klare, ganz schwach gelbliche, sirupöse Flüssigkeit, die wenig flüchtig ist: nach 100 Std. bei 90°C etwa 0,8% Verlust (Dioctylphthalat 0,6%). Sie ist in Wasser unlöslich und verleiht den Kunststoffen eine gute Kältefestigkeit. Sie wird besonders bei PVC angewandt und ist unverträglich bei Celluloseacetobutyrat, Acetylcellulose und Polyvinylacetat.

Physiologie: Acetyltriocetylcitrat besitzt geringe Toxizität.

Polymer Weichmacher.

Polyadipat, (PA), Ultramoll I, ist eine graubraune Masse von wachsartiger Konsistenz, besonders schwerflüchtig. Es zeigte nach 72 Std. bei 85°C keinerlei Verdampfungsverluste. Die hauptsächlichste Anwendung liegt beim PVC. Pflanzliche, tierische und mineralische Öle lösen es nicht heraus. Oft wird es in Mischungen angewandt.

Physiologie: Polymere Produkte werden vom Körper nicht verdaut und verlassen ihn, ohne Schaden anzurichten. Sie werden allgemein -

vorausgesetzt, daß sie monomerenfrei sind - ohne Rücksicht auf die Giftigkeit des Monomeren als nicht toxisch angesehen.

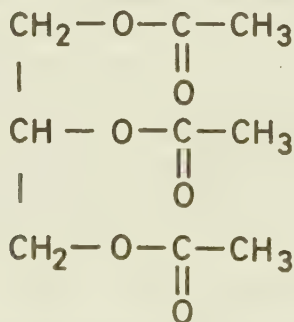
Chlorparaffin mit 40% Cl, ist eine gelblich-grünliche, ölige Flüssigkeit mit eigentümlichem Geruch. $n_D^{20}=1,505$; gefunden: 1,5016. Es ist sehr wenig flüchtig: $4 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2/\text{h}$ (Dibutylphthalat: 220×10^{-6}). Es macht die Kunststoffe flamm-, wasch- und wetterfest, aber nicht wärmestabil und lichteht. Da die Gefahr des Ausschwitzens besteht, wird es häufig mit Dioctylphthalat zusammen verwendet. In Wasser ist es völlig unlöslich. Es ist unverträglich mit Celluloseestern.

Physiologie: Die Chlorparaffine werden als ungeeignet zum Gebrauch bei Bedarfsgegenständen erachtet.

Das Chlorparaffin mit 50% Cl ist eine gelbliche, sirupöse Flüssigkeit und das Chlorparaffin mit 70% Chlor eine bräunliche, feste Masse. Sie werden wie der 40% Cl-enthaltende Weichmacher verwendet, jedoch ist oft eine Stabilisierung notwendig, bes. bei PVC.

Monocarbonsäureester.

Triacetin, Glycerintriazetat, (GA), MG: 218, $n_D^{20}=1,431$; gefunden: 1,4313 ist

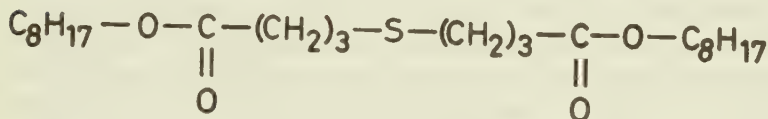


eine farb- und geruchlose, niedrigviskose Flüssigkeit mit dem Siedebereich zwischen $259-280^\circ\text{C}$, bzw. bei 20 Torr siedet es bei 152°C . Es ist ziemlich stark flüchtig und ist in Wasser von 15°C zu 7,2% löslich. Meist wird es deshalb mit schwerflüchtigen und unlöslichen Weichmachern kombiniert. Bei 25°C nimmt Triazetin bis zu 5,3% Wasser auf. In Benzinkohlenwasserstoffen ist es unlöslich. Die mit ihm hergestellten Kunststoffe sind besonders lichteht. Es wird

hauptsächlich bei Acetylcellulose angewandt und besitzt mit vielen anderen Polymeren gute Verträglichkeit.

Physiologie: Triazetin ist für die Verwendung in Bedarfsgegenständen als unbedenklich zu betrachten.

Thiodibuttersäuredi-(2-äthylhexyl)ester,-dioctylester, (B0),
z.B. Plastomoll TAH, MG:431, $n_D^{20} = 1,468$; gefunden: 1,4678 ist eine nicht ganz geruchfreie, gelbliche Flüssigkeit, die einen



Siedebereich von 240-270°C (20 Torr) hat. Es wird zur Herstellung kältefester PVC-Massen benutzt und besitzt gute elektrische Eigenschaften. Es ist wenig lichtecht.

Physiologie: Es ist zwar als harmlos anzusehen, kann aber die Lebensmittel geruchlich und geschmacklich beeinflussen.

Die Analytik der Weichmacher. Der Analytik der Weichmacher stehen verschiedene Schwierigkeiten im Wege. Einmal ist der chemische Aufbau dieser aus allen Gebieten der organischen Chemie stammenden Verbindungen uneinheitlich, zum anderen ist es meist erforderlich, sie aus den Kunststoffen zu isolieren. Der Lebensmittelchemiker muß oft mit geringen Substanzmengen arbeiten. In den Veröffentlichungen zur Analytik der Weichmacher ist meistens der Nachweis für bestimmte Gruppen zu finden. Hier soll ein Überblick über verwendete Methoden, nach einem anderen Gesichtspunkt geordnet, gegeben werden.

Direkte Bestimmung der Weichmacher in den Kunststoffen.

Die Ultrarotspektroskopie gibt eine Möglichkeit, den Gehalt an

Weichmachern ohne Extraktion aus dem Kunststoff (PVC) zu bestimmen. Allerdings ist die notwendige Voraussetzung, daß es sich bei dem Weichmacher um einen Esterweichmacher handelt, was meistens der Fall ist. LUTHER (82) stellt fest, daß in PVC-Phthalatweichmachersystemen bestimmte Schließelfrequenzen in den Ultrarotspektren vorhanden sind, die in einem technisch interessierenden Konzentrationsbereich dem Lambert-Beer'schen-Gesetz folgen. Sie eignen sich daher für die quantitative Bestimmung von Weichmachern in PVC-Folien. Für das PVC ist die CH_2 -Schwingung bei 1430 cm^{-1} und für die Weichmacher die Esterbande bei 1728 cm^{-1} maßgebend. EICH (42) macht sich diese Tatsache bei den Untersuchungen über die Weichmacherwanderung zunutze. Phthalsäure- oder Fumarsäureester neben Styrol in Polyesterharzen bestimmen HIRT und Mitarbeiter (83) unter Benutzung der Extinktionskoeffizienten bei 282 und 291 nm (Lösungsmittel: Chloroform) und zeigen auch die Möglichkeit auf, die Komponenten in einer Mischung auf Grund dieser Extinktionskoeffizienten zu errechnen, ohne eine chemische Trennung vorzunehmen.

Bestimmung der Weichmacher nach Isolierung.

Sämtliche anderen Methoden, Weichmacher nachzuweisen und zu bestimmen, können erst nach Isolierung der Weichmacher angewandt werden. Neben Methanol, Äthanol, Wasser, Isopropanol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigsäure wird Äther am häufigsten zur erschöpfenden Extraktion der Weichmacher aus den Platten verwendet. WHITNACK und GANTZ (84) beschreiben einen Apparat für eine Semimikroextraktionsmethode bei Weichmachern, durch die sie 98% des Weichmachers aus Celluloseazetat extrahieren.

RYAN und WATKINS (85) destillieren im Vakuum die Weichmacher bei $250\text{--}260^\circ\text{C}$ ab und prüfen dann ihre Refraktion und Verseifungszahl (bei 500 g Ausgangsmaterial!).

Der weichgemachte Kunststoff kann auch z.B. in siedendem Azeton aufgelöst werden. Dann wird der Plast durch Zusatz von z.B. Petroläther so ausgefällt, daß der Weichmacher in Lösung bleibt (86,88).

Chemische Methoden. Die chemische Analyse der Weichmacher umfasst zunächst den Nachweis der Elemente S, N, Cl und P (68,69,89-91). Mit der LASSAIGNE-Probe, dem Schmelzen mit metallischem Kalium,

kann die Anwesenheit eines oder mehrerer dieser Elemente nachgewiesen und dadurch auf die mögliche Anwesenheit von Weichmachern geschlossen werden.

Sofern Ester vorliegen, was sich mit Hilfe einer Verseifungsprobe feststellen lässt, werden sie meist in Alkohol (e) und Säure (n) z.B. durch Verseifung zerlegt, und diese Abbauprodukte getrennt bestimmt.

Alkohole. Die Alkohole können durch Destillation aus dem alkalischen Aufschluss gewonnen werden. Die Bestimmung der Refraktion (89) oder anderer physikalischer Daten oder die Überführung in Derivate, die dann chromatographisch (68) aufgetrennt werden, kann hier zum Ziel führen. So werden die Alkohole als Xanthogenate papierchromatographisch getrennt. Die Verfasser vertreten aber die Ansicht, daß sich die Dinitrobenzoate besser zur chromatographischen Auftrennung eignen würden (92). Mannigfaltiger sind die zur Bestimmung der Säuren als Abbauprodukte der Esterweichmacher bekannten Methoden. Ohne weitere Aufarbeitung werden von CLARKE (93) die nach der Verseifung erhaltenen, freien Säuren chromatographiert und verschiedene Farbreaktionen mit ihnen durchgeführt. FRANC (94) stellt fest, daß die aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren besser getrennt werden können, wenn sie vorher nitriert werden. Die Trennung insbesondere der niedermolekularen Fettsäuren wird über ihre p-Phenylphenacyl-Ester erfolgreich angewandt (95,96). STAFFORD und Mitarbeiter (97) beschreiben die Herstellung und die Eigenschaften der Dibenzylamide von 8 Dicarbonsäuren, wie sie in polymeren Estern vorkommen. Mit Hilfe von Ultrarotspektren und der Bestimmung der Schmelzpunkte dieser Derivate können die Säuren identifiziert werden. Da die Hydroxamate der Säuren mit Eisensalzen stark gefärbte Chelatkomplexe bilden, werden sie zur spektrophotometrischen Bestimmung von Estern herangezogen (98,99). Neben dieser quantitativen Methode werden die Hydroxamate auf mit Eisen-III-Chlorid imprägniertem Papier chromatographisch getrennt (100). SEHER (101) trennt eine Reihe von aliphatischen Dicarbonsäuren, indem er ihre Ammonsalze mit Alkohol (78%ig) als Fließmittel auf Papier chromatographiert. Ähnlich wie BURNS (102) chromatographieren CLARKE und BAZILL (103) die Kaliumsalze der Säuren, die sie durch die Verseifung der Ester erhalten, auf mit PVC imprägniertem Papier. Durch

Aminolyse der Esterweichmacher mit Äthanolamin stellen THINIUS und SCHRÖDER (104) die Oxyäthylamide der Säuren her. Nach dem Umkristallisieren dienen Schmelz- und Mischschmelzpunkte, die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, der Phosphor- und Stickstoffgehalt, die Farbe und Farbreaktionen zur Identifizierung der Säuren. Neuerdings werden von BRAUN und GEENEN (105) die bei den Esterweichmachern vorkommenden Säuren dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel G mit einer Mischung von 100 ml Alkohol (96%ig), 12 ml Wasser und 16 ml Ammoniak (25%ig) (Laufzeit 110 Min.) getrennt und die R_F -Werte angegeben.

Die meisten chemischen Nachweise beziehen sich auf einzelne Weichmacher und zwar hauptsächlich auf die Phthalate, die in den USA noch immer 60% der insgesamt verwendeten Weichmacher ausmachen (37), obgleich die Polymerisationsprodukte und Epoxyweichmacher wegen ihrer günstigen Eigenschaften in den Vordergrund drängen.

Die Trennung der nach der Verseifung freigesetzten Adipin-, Sebacin- und Phthalsäure kann über gepufferte ($p_H=3,0$) Kieselsäuresäulen erfolgen, wobei n-Butanol und Chloroform in wechselnden Konzentrationen als Fließmittel benutzt werden. Die Eluate können mit Alkali titriert und dadurch quantitative Aussagen gemacht werden (107). Für die quantitative Bestimmung von Phthalaten und Succinaten werden die mit Hydrochinon gebildeten Chinizarinderivate, bei 480 nm spektrophotometrisch gemessen, herangezogen (108).

Die bei der Verseifung der Phthalate anfallenden unlöslichen Kaliumsalze der Phthalsäure können gravimetrisch ausgewertet werden (109) oder nach Freisetzung der Phthalsäure eine quantitative Aussage durch Messung des Extinktionswertes bei 276 (270) nm in einer salzsauren, wässrigen Lösung gemacht werden (110, 111). Auch die Barium- und Bleisalze der Phthalsäure dienen zur gravimetrischen Bestimmung der Säure (112).

Eine wichtige Rolle spielt (e) das Trikresylphosphat, dessen ortho-Komponente eine große Giftigkeit aufweist. Die Kondensation mit Benzaldehyd liefert einen gelbroten Benzeinfarbstoff, den meta- und para-Kresol nicht bilden können (113,114). Eine Farbbildung des Kresols mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid wird beschrieben (115), mit der eine chromatographische Trennung auf Papier und eine photometrische, quantitative Bestimmung möglich

ist. Geringe Mengen von Trikresylphosphat neben Dibutylphthalat können durch Farbbildung mit 2,6-Dibromchinonchlorimid bestimmt werden, wenn vorher im Anschluß an die Verseifung eine Wasserdampfdestillation eingeschaltet wird (116).

Physikalische Methoden.

Die Weichmacher können an Hand ihrer Farbzahl, Dichte, Viskosität, ihrem Flamm- und Stockpunkt charakterisiert werden (69,90) (DIN-Vorschriften). Diese Methoden eignen sich mehr zur Identifizierung und Reinheitsprüfung unverarbeiteter Weichmacher, da verhältnismäßig viel Material verbraucht wird.

Durch die Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts werden von THINIUS und MÖBIUS (117) Parachor und Rheochor der Weichmacher errechnet. Der Parachor $P = (M/d) \gamma^{1/4}$ wird als eine temperaturunabhängige Molekülkonstante bezeichnet. Das Molekulargewicht (M) wird aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und die Oberflächenspannung γ durch Messung des Drucks kleiner Luftbläschen mittels einer besonderen Apparatur ermittelt. Mit Hilfe der Viskosität η nach FRIEND wird der Rheochor $R = (M/d) \eta^{1/8}$ errechnet. Der Quotient $P/R = \gamma^{1/4} / \eta^{1/8}$ ändert sich nur wenig, lässt aber gewisse Unterscheidungen zu. Bei den aliphatischen Estern der Phosphorsäure beträgt er 1,8, bei den aromatischen 1,4 und bei linearen Polykondensaten oder im Molekül vernetzten Weichmachern beträgt der Wert $P/R = 0,8-0,9$.

Zur Bestimmung kleiner Weichmachermengen (0,3 ml) beschreiben ELLIOTT et.al. (87) einen neuen Zellentyp zur Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK). Bei einer Frequenz von 10 Mc/sec ($= 10 \times 10^6$ Schwingungen / sec) und Temperaturen von -50° bis $+50^{\circ}\text{C}$ werden die Dielektrizitätskonstanten bestimmt und in Abhängigkeit von der Temperatur registriert. Die Weichmacher liefern charakteristische Kurven, die ihre Identifizierung ermöglichen, sofern größere Verunreinigungen durch fremde Substanzen entfernt sind.

Die Papierchromatographie wird zur Trennung der Weichmacher herangezogen. Es ist allerdings erforderlich, mit PVC und einem oberflächenaktiven Stoff das Papier zu imprägnieren (102). Als Fließmittel wird Pyridin (3 Volumteile), Ammoniak (2 VT), Isoopropanol (3 VT) und Wasser (1 VT) verwendet und als Sprühmittel

Kaliumpermanganat-, Sudan- oder Fuchsinlösungen oder ein Universalindikator benutzt.

Die Polarographie wird mehrfach bei der Bestimmung der Phthalate angewandt (118-122). Sie ergeben zwei polarographische Stufen, deren erstere sich bei den einzelnen Phthalaten unterscheiden sollen.

Eigene Versuche konnten bei den in dieser Arbeit berücksichtigten Phthalaten keine zur sicheren Identifizierung ausreichenden Unterschiede in der Lage der Halbstufenpotentiale auffinden. Versuche, die übrigen Weichmacher, auch nach Verseifung, Aminolyse, Behandlung mit Nitrierergemisch, in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen p_H polarographisch zu erfassen, schlugen fehl.

Neuerdings wird auch die Gaschromatographie zur Trennung von Weichmachergemischen herangezogen. Dibutyl-, Benzylbutyl- und Dibenzylphthalat werden unter Verwendung einer kurzen Kolonne, die bis 234°C aufgeheizt wird, getrennt (123).

HAGETHORN und KESTEREN (124) und STAUB (125) wenden die UV-Spektroskopie zur Analytik der Weichmacher an.

Aus dem Jahre 1943 stammt eine Veröffentlichung von BURNES und Mitarbeitern (126) mit einer Übersicht über die Anwendung der Ultrarotspektroskopie bei der Analytik einiger Weichmacher. Später charakterisieren in ihrer für die Weichmachernalytik richtungweisenden Arbeit HASLAM und Mitarbeiter (89) 19 Weichmacher nach ihrer Extraktion mit Äther ultrarotspektroskopisch. 79 Ultrarotspektren veröffentlichen KENDALL und Mitarbeiter (127). Zur Analytik von Weichmachermischungen nehmen sie Leitbanden zur Hilfe: die Esterbande (1735 cm^{-1}), die aromatische Bande ($1600, 1500\text{ cm}^{-1}$), die Sulfonamidbande ($1340-1160\text{ cm}^{-1}$) und die Bande bei 190 cm^{-1} bei chlorhaltigen Weichmachern. PRISTERER (128) befasst sich mit den Ultrarotspektren der Phthalate, RATH und Mitarbeiter (129) dagegen berücksichtigen eine größere Anzahl von Weichmachern.

Einer säulenchromatographischen Vortrennung unterwerfen CACHIA und Mitarbeiter (130) die Weichmachermischungen, bevor sie mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie die einzelnen Bestandteile identifizieren. Dabei werden jeweils 1 ml Weichmacher auf eine Celit-Silicagel-Säure von 30 cm Länge und einem Durchmesser von

1 cm gegeben. Es werden jeweils 40 ml von verschiedenen Lösungsmittelmischungen benutzt und dadurch eine Vortrennung der Weichmacher erreicht.

Eine große Zahl weiterer physikalischer und chemischer Verfahren zur Analytik einzelner Weichmacher und Weichmachergruppen sind in den Monographien von GNAMM-SOMMER (69), HUMMEL (91) und THINIUS (90) zusammengestellt, wobei Hummel die Ultrarotspektroskopie besonders berücksichtigt und eine Reihe von UR-Spektren diskutiert.

II. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Anwendung einiger analytischer Verfahren zur Untersuchung von Weichmachern.

Bestimmung von Äthylanilinphosphat in Dosenlacken.

Einem bei der Innenlackierung von Dosen verwendeten Lack ist Äthylanilinphosphat als Weichmacher zugesetzt. Der Lack besteht zu 30% aus Bindemittel, das 1,67% Äthylanilinphosphat, mit einem Gehalt von etwa 48% Phosphorsäure, enthält. Der Lack wird bei 200°C 15-20 min lang eingebrannt, und die erhaltene Lackschicht beträgt 3-4 μ an der Doseninnenwand.

Das Äthylanilinphosphat ist eine kristalline, stark riechende Substanz, die sich in Wasser leicht, schwerer in heißem Alkohol löst und in organischen Lösungsmitteln z.B. Chloroform oder Äther nahezu unlöslich ist. Nach längerem Stehenlassen unter Lichteinwirkung verfärbt es sich violett. Die etwa 10%ige wässrige Lösung hat einen pH = 4,5. Wird eine gesättigte wässrige Lösung schnellerhitzt, so tritt vor Erreichung des Siedepunktes eine milchigweiße Trübung ein. Diese Trübung, die in der Kälte bei Zusatz von Laugen auch auftritt, verschwindet bei längerem Stehenlassen, wobei sich an der Flüssigkeitsoberfläche gelbliche, ölige Tröpfchen abscheiden, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Bei der Schmelzpunktbestimmung nach Kofler beginnt die Substanz ab 90°C zu schmelzen. Spätestens bei 118°C - oft schon bei 104°C - tritt eine deutlich sichtbare Trennung in zwei Phasen ein. Die eine Phase, die sich sehr leicht verflüchtigt, ist in organischen Lösungsmitteln, die andere in Wasser löslich.

Wird das Äthylanilinphosphat einer trockenen Destillation unterworfen, so geht nach dem Schmelzbeginn bei 90°C zuerst wenig Wasser und dann ab 120°C ein organischer Anteil über, dessen Hauptmenge bei 204°C (Siedepunkt des Äthylanilins) erhalten wird.

Der zurückbleibende anorganische Anteil ist gelblich, glasartig und erhärtet nach dem Erkaltenlassen nicht vollständig. Er ist in Wasser löslich mit einem $p_H = 2 - 3$. Die Prüfung auf Phosphorsäure ist positiv.

Die organische Phase ist eine leicht bewegliche, schwach gelbliche, intensiv riechende Flüssigkeit, die in Säuren (auch Eis-

essig, weniger in schwachprozentiger Essigsäurelösung) und organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser aber unlöslich ist. Nach längerem Stehenlassen verfärbt sie sich dunkel, bei Licht- und Lufteinfluß ist dies schon nach einigen Tagen bemerkbar.

Der als anorganisch bezeichnete Anteil enthält aber noch größere Mengen organischer Substanz, die bei der Erhitzung knapp über den Siedepunkt des Äthylanilins hinaus nicht durch trockene Destillation entfernt wird. Die als Destillat erhaltene Menge beträgt rund 25% des eingewogenen Äthylanilinphosphats, obgleich über 50% Äthylanilin darin enthalten sind. Allerdings steigt der abdestillierte Anteil an Äthylanilin mit der Abnahme der zur Destillation gelangenden Menge.

Versuche mit Dosen: Um in Testlösungen die Möglichkeiten einer Abgabe von Äthylanilin zu überprüfen, wurden Dosen mit verschiedenen Lösungen gefüllt und zwar je 10 Dosen mit je 400 ml 3%iger Essigsäure (II), 10%igem Alkohol (III) und bidestilliertem Wasser (IV) und 20 Dosen mit je 400 ml Sojaöl (I). Die Dosen II, III und IV wurden 30 min, die Dose I 90 min bei 120°C im Autoklaven sterilisiert. Nach dem Öffnen der Dosen wurde folgendes festgestellt:

Tabelle 4

Testlösung	Beschaffenheit	
	der Doseninnenfläche	des Doseninhalts
Öl	unversehrt	goldbraunes Öl, rötlich brauner, flockiger Bodensatz
3% Essigsäure	stellenweise der Lack angegriffen, besonders die Naht; grau gefärbte Punkte und Striche auch an Deckel und Boden sichtbar	klare farblose Flüssigkeit; fast kein Bodensatz
10% Alkohol	Naht rostig	schwach getrübe bräunliche Flüssigkeit; leicht flockiger Bodensatz
bidest. Wasser	Naht und Deckel rostig	Flüssigkeit und Bodensatz wie vor

Nach den in der Tabelle beschriebenen Beobachtungen und wie aus den Abbildungen 1 bis 6 ersichtlich, greift die Essigsäure den Lack am heftigsten an, was sich auch dadurch bestätigen lässt, daß drei Dosen nach längerer Lagerung in der Nähe der Naht Lochfraß zeigten und undicht wurden. Alkohol und Wasser wirkten schon weit schwächer, während beim Öl keinerlei Veränderungen auffielen.

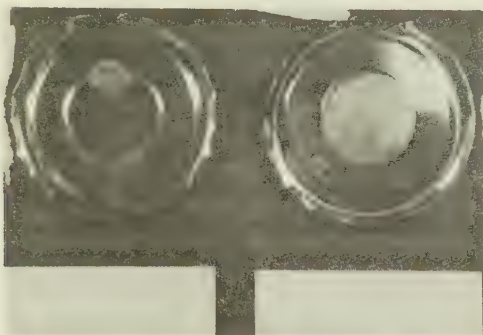


Abb. 1

Aussehen der Dosendeckel von innen

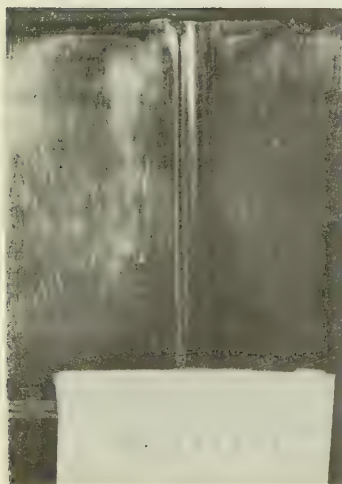


Abb. 2

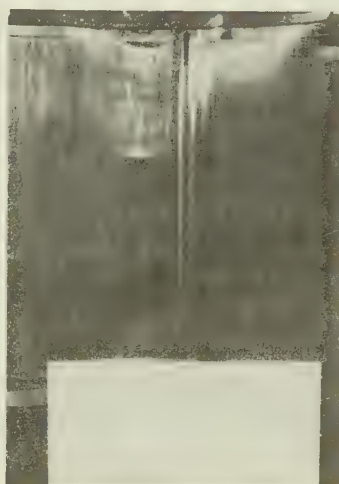


Abb. 3

Aussehen der zerschnittenen und in eine Ebene gelegten Zargen

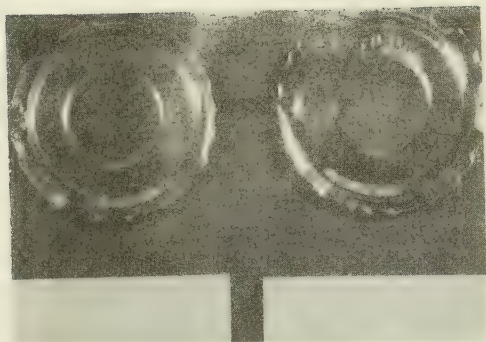


Abb. 4

Aussehen der Dosendeckel von innen



Abb. 5

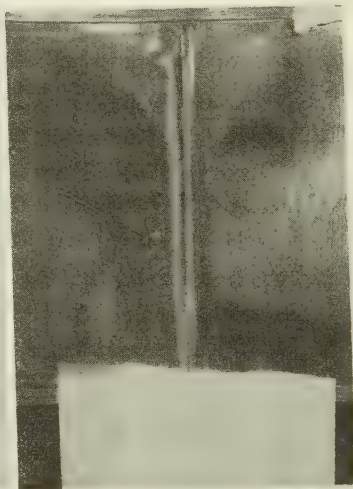


Abb. 6

Aussehen der zerschnittenen und in eine Ebene gelegten Zargen

Die Bestimmung des Äthylanilinphosphats. Um den Gehalt des aus dem Lack möglicherweise in die Testlösungen gelangten Äthylanilinphosphats festzustellen, kann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Äthylanilinphosphats die Menge des in Lösung gegangenen Äthylanilins oder des Phosphats bestimmt werden.

Bestimmung des Äthylanilins. Zwei schwach salzsaure Lösungen, (I) enthielt 10 mg/ml, (II) 0,1 mg/ml = 100 γ /ml, des frisch destillierten Äthylanilins wurden zur Prüfung der beschriebenen Methoden auf ihre Verwendbarkeit benutzt.

L.W.WOLFF (163) weist die Anwesenheit des Äthylanilins mit einer Farbreaktion nach, bei der in schwach saurer Lösung das Oxydationsmittel Eisenchlorid mit dem Äthylanilin eine tief grüne Färbung und bei höherer Konzentration eine grün gefärbte Ausflockung hervorruft. Der grüne Farbstoff kann mit Chloroform ausgeschüttelt und durch Zusatz von Natronlauge in einen blauen Farbstoff überführt werden. Je 1 ml der beiden äthylanilinhaltigen Lösungen wurden mit 1 ml 10%iger Eisenchloridlösung in einer Flüssigkeitsmenge von 20 ml versetzt. Die stärker konzentrierte Lösung ergab eine langsam grünlich werdende Färbung, die andere eine mehr gelbliche, ganz schwache Farbe.

Eine Reaktion mit Chlorkalk beschreibt P.N.LEECH (164). Mit N-Natronlauge wird alkalisiert und dann wenig (!) halbgesättigte Chlorkalklösung hinzugefügt. Es entsteht eine zuerst grüne, dann schnell über bräunlich ins Gelbe wechselnde Farbe, die aber nicht über längere Zeit konstant und nur etwas über eine Minute haltbar ist. Beide Probelösungen (I) und (II) reagierten nicht in der erwarteten Weise.

Eine volumetrische Bestimmung des Äthylanilins geht auf die Angaben von S.SIGGIA (165) zurück. Hierbei wird einer schwach salzsauen Lösung ein Jodid-Jodatgemisch zugesetzt. Nach kräftigem Schütteln wird mit Salzsäure angesäuert und mit Thiosulfatlösung das entstandene freie Jod titriert. Allerdings reagieren viele andere organische Substanzen (Phenole, Anilin) in der gleichen Weise.

Zur Identifizierung aromatischer Amine benutzt J.BERTETTI (166) eine 5% Kaliumdichromatlösung, der konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wird. Die an sich schon starke Färbung des Reagenzes

wurde nur mit (I) verändert.

Das Äthylanilin wird auch dem Gummi zugesetzt und darin von J.W.H.ZIYP (167) papierchromatographisch erfasst. Das Äthylanilin wurde mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt und ergab einen guten Farbstoff, allerdings nicht mit (II).

Da es sich aber im günstigsten Falle bei rund 132 mg Lack pro Dose nur um etwa 1,15 mg Äthylanilin in 400 ml Testlösung entsprechend 2,9 ppm handeln kann, wurde die Bestimmung des Phosphorgehaltes in den Testlösungen gewählt. Es lässt Rückschlüsse zu, ob phosphorhaltiges Material und damit möglicherweise Äthylanilin in den Doseninhalt gelangen kann.

Bestimmung des Phosphats. H.FLASCHKA und A.HOLASEK (168) bestimmen mit Komplexon III die im gut ausgewaschenen Magnesiumammoniumphosphatoxyhydratniederschlag vorhandene Menge Magnesium und berechnen daraus den Phosphatgehalt. Eine kolorimetrische Bestimmung beschreiben K.LOHMANN und L.JENDRASSIK (169), zurückgehend auf C.H.FISKE (170), in der sie die Farbintensität des bei der Reduktion von Phosphormolybdänsäure mit Aminonaphtholsäure entstehenden Molybdänblaus messen; T.THEORELL (171) hat die Anwendbarkeit der Molybdänblaumethode für geringste Mengen nachgewiesen und sie zu einer spektrophotometrischen Bestimmung ohne Benutzung eines Standards entwickelt. K.C.SCHEEL (172) hat die Methode dahingehend verbessert, daß er als Reduktionsmittel Monomethyl-p-amidophenolsulfat benutzt. Eine auf FEIGL zurückgehende Methode beschreibt A.SULFRIN (173). Hierbei wird durch salpetersaure Salze der Phosphormolybdänsäure Benzidin zu einem blauen Farbstoff oxydiert und gleichzeitig das Molybdänblau durch Reduktion gebildet und somit eine starke Farbvertiefung erreicht.

Die hier ausgeführte Bestimmung lehnt sich an die von K.H.GARBADE (174) ausgearbeitete und in den Untersuchungsmethoden für den Photometer "Eppendorf" veröffentlichten Methode an:

1 ml phosphorhaltige möglichst neutrale Lösung wird mit 2 ml einer Ammoniummolybdatlösung,¹⁾ 1 ml einer frisch bereiteten Fe-II-So₄-Lösung versetzt und vermischt. Nach etwa 10 Minuten wird die blaugefärbte Lösung auf 10 ml Wasser verdünnt und die Extinktion bei 578 nm gemessen bei einer Schichtdicke von 20 mm.

Die blaue Farbe war während der Zeit der Messung und bis zu einer Stunde in der Intensität konstant. Noch nach drei Tagen war die blaue Färbung erhalten. An Hand der aufgestellten Eichkurve (Abb.7) können die Phosphorwerte abgelesen werden.

- 1) Bereitung: 12,5 g fein gepulvertes Ammoniummolybdat p.a. werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und in 125 ml 10 N-Schwefelsäure p.a. einfließen lassen und mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt.

Aufstellung der Eichkurve.

Die Eichkurve (Abb.7) wurde mit einer Lösung von 2,19 g primärem Kaliumphosphat nach SÖRENSEN in 500 ml Wasser ausgeführt. Diese Lösung enthielt 1 mg Phosphor/ml. Die schwächer konzentrierten Lösungen wurden durch Verdünnen hergestellt (Tabelle 5).

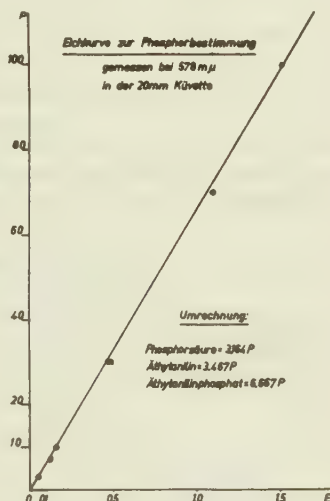


Abb.7

Tabelle 5:

Aufstellung einer Eichkurve zur Phosphorbestimmung

Phosphormenge in γ	Extinktion bei 578 nm; Schichtdicke 20 mm		
100	1,51	1,51	
70	1,10	1,10	1,07
30	0,47	0,48	0,47
10	0,15	0,16	
7	0,12	0,12	
3	0,05	0,05	
1	0,02	0,02	

Die Bestimmung des Phosphors aus dem Äthylanilinphosphat war ohne vorherige thermische Aufspaltung in Phosphorsäure und Äthylanilin möglich (Tabelle 6).

Tabelle 6:

Bestimmung des Phosphors aus dem Äthylanilinphosphat

Äthylanilinphosphatmenge	Extinktionswerte	
	ohne Erhitzen	5 Min. bei Siedetemp.
100 γ	0,237	0,235
10 γ	0,024	0,024

Ausserdem zeigten Versuche, daß Essigsäure- und Alkoholreste die Intensität der blauen Farbe nicht beeinflussten. Der Phosphorgehalt des Äthylanilinphosphats wurde ermittelt (Tabelle 7).

Tabelle 7:

Der Phosphorgehalt des Äthylanilinphosphats

Äthylanilinphosphatmenge in γ	Extinktion			Phosphor in %	Phosphorsäure in %
100	0,236	0,237	0,235	15,5	49,0
10	0,025	0,024	0,024	1,5	47,5

Multipliziert man den Phosphorgehalt mit 3,164, so erhält man die Menge an Phosphorsäure. Für Äthylanilinphosphat muß nach Tabelle 7 die Phosphormenge mit 6,667 und für Äthylanilin mit 3,467 multipliziert werden.

Phosphatbestimmung in den Testlösungen. Testlösungen der mit II, III und IV bezeichneten Dosen wurden vorsichtig über einem Pilzbrenner auf etwa 1 ml eingeengt; dann wurde wie oben beschrieben die Phosphatreaktion angestellt und die Extinktion bei 578 nm gemessen; Schichtdicke 20 mm (Tabelle 8).

Tabelle 8:

Bestimmung des Phosphorgehaltes der Testlösungen

Bezeichnung der Dosen	300 ml Testlösung		400 ml Testlösung			
	E	entspr. γ P	E	entspr. γ P	E	entspr. γ P
II	0,04	2,5	0,06	3,9	0,05	3,0
III	0,03	2,0	0,23	15,0	0,03	2,0
IV	0,02	1,0	0,05	3,0	0,06	3,9

Der Phosphorgehalt (Blindwert) der als Testlösungen benutzten Flüssigkeiten konnte nicht bestimmt werden.

Unter der Voraussetzung, daß

1. die gesamte Menge an gefundenem Phosphor aus dem Äthylanilinphosphat stammte und daß
2. kein Äthylanilin beim Einbrennen des Lackes bei Temperaturen von 200°C verloren gegangen war,

ergab sich auf Grund der in Tabelle 8 gefundenen Phosphorwerte für das in Lösung gegangene Äthylanilin folgendes (Tabelle 9):

Tabelle 9:

Äthylanilinmengen in den Testlösungen

3% Essigsäure	10% Alkohol	bidest. Wasser
0,03 ppm	0,01 ppm	0,01 ppm
0,03 ppm	0,13 ppm	0,03 ppm
0,02 ppm	0,02 ppm	0,03 ppm
Im Mittel		
0,03 ppm	0,05 ppm	0,02 ppm

Die möglicherweise in die Testlösungen gelangten Äthylanilinmengen lagen unter 0,1 ppm.

Bei der Testlösung in der Dose Nr.I handelte es sich um Sojaöl, das mit einer Einwaage von etwa 1 g trocken verascht, die Asche in leicht schwefelsaurem Wasser aufgenommen und die Lösung auf 1 ml eingeeengt wurde. Die Bestimmung des Phosphorgehaltes erfolgte dann wie oben beschrieben. Da das Öl von sich aus meßbare Phosphormengen aus Phosphatiden u.a. enthält, wurde zum Vergleich das unbehandelte Öl auf seinen Phosphorgehalt untersucht:

Tabelle 10:

Testlösung	Einwaage in g	Extinktion	P in g	ppm	im Mittel	Abw.vom Blind- wert
Blindwert	1,3933	0,70	46,8	33,5	32,6	
	1,0464	0,51	33,0	31,5		
	1,0756	0,55	36,0	33,0		
Dose 1	1,0254	0,60	39,1	38,0	36,8	+ 4,2
	1,1267	0,61	40,0	35,5		
Dose 2	1,0413	0,50	32,8	31,5	30,8	- 1,8
	1,0315	0,48	31,0	30,0		
Dose 3	1,4940	0,85	56,0	37,0	37,5	+ 4,9
	1,1250	0,67	43,0	38,0		
Dose 4	0,9942	0,43	28,0	28,0	27,0	- 5,6
	1,3752	0,55	36,0	26,0		

Der Phosphorgehalt war so starken Schwankungen unterworfen, daß der geringe zu erwartende Phosphatanteil, der aus dem Lack in das Öl eingedrungen sein könnte, nicht ermittelt werden konnte.

Porigkeit. Die Widerstandskraft des Lackes gegenüber den einzelnen Testlösungen und damit die Möglichkeit des HerauslöSENS von Äthylanilinphosphat aus dem Lack wurde durch Vergleich der Porigkeit festgestellt. Die Messungen wurden mit dem elektrolytischen Porigkeitstest nach DUFFEK (175) durchgeführt (Abb.8).

Duffek hat festgestellt, daß Poren in Schutzüberzügen auf Metallen dadurch nachgewiesen werden können, daß wässrige Lösungen von organischen Farbindikatoren in den metallisch freiliegenden Poren anodisch geschalteter Bleche zur Reaktion gebracht werden. Als brauchbar erscheinen die wässrigen Lösungen der Alkalisalze von Azo- oder sulfurierten Farbstoffen der aromatischen Reihe, die innerhalb weniger Sekunden Farbkörper in fester Form in den Poren der Prüfkörper abscheiden können.

Das Büchsenblech wird beim Porigkeitstest nach Duffek als Anode geschaltet und die Büchse mit der Indikatorlösung Nr.5 nach Duffek (Natriumsalz der Alizarinsulfonsäure) als Elektrolyt gefüllt. Als Kathode dient ein in die Lösung eingetauchtes Alumi-

niumblech. Dort, wo der Lackfilm Poren aufweist und dadurch das Dosenblech mit dem Elektrolyten in Verbindung steht, fließt ein Strom, und der Farbstoff scheidet sich ab. Die Stromstärke des zwischen den Elektroden fließenden Stromes wird gemessen und kann bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen zum Vergleich der durch verschiedene Testlösungen hervorgerufenen Porosität dienen.



Abb.8
Apparatur zur Bestimmung der Porosität

Bei den in der Tabelle 11 zusammengefassten Meßergebnissen wurde als Kathode ein Aluminiumblech von 6 x 10 cm und als Elektrolyt 350 ml Indikatorlösung Nr.5 nach Duffek benutzt und die Spannung jeweils für 30 Sekunden angelegt.

Die Messungen zeigten, daß der Lack von bidestilliertem Wasser, Alkohol, Öl und Essigsäure praktisch gleich stark angegriffen wurde.

Tabelle 11:

Porigkeitsbestimmung nach Duffek

Spannung 8 V					Spannung 24 V			
I	II	III	IV		I	II	III	IV
Amp.	Amp.	Amp.	Amp.		Amp.	Amp.	Amp.	Amp.
0,14	0,11	0,09	0,10		0,75	0,70	0,46	0,48
0,16	0,20	0,07	0,11		0,65	1,00	0,32	0,55
0,04	0,16	0,05	0,06		0,36	1,00	0,18	0,26
0,04	0,13	0,11	0,11		0,38	0,65	0,24	0,29
0,12	0,11	0,17	0,08		0,70	0,70	0,85	0,30
Su. 0,50	0,71	0,49	0,46		2,84	3,05	2,05	1,88
Im Durchschnitt								
0,10	0,14	0,10	0,09		0,57	0,61	0,41	0,38

Nach diesen Untersuchungen musste die Möglichkeit für unwahrscheinlich gehalten werden, daß Äthylanilinphosphat aus dem Dosenlack in den Doseninhalt gelangen konnte. Der Lack wurde bei 200°C eingebrannt und damit das Äthylanilinphosphat zersetzt und das freie Äthylanilin (Siedepunkt 204°C) verflüchtigt. Die in Tabelle 9 errechneten Äthylanilinnengen - durchschnittlich in der Größenordnung von hundertstel ppm - wurden sicher wesentlich unterschritten. Es wurde nämlich bei der Berechnung dieser Äthylanilinnengen vorausgesetzt, daß kein Äthylanilin beim Einbrennen des Lackes verloren gegangen war und daß die gefundenen Phosphormengen vom Äthylanilinphosphat stammten. Diese Voraussetzungen wurden nicht erfüllt.

Wie die Messungen nach Duffek zeigten, wurden die mit Öl gefüllten Dosen nicht wesentlich stärker als die mit Wasser, 10%igem Alkohol und 3%iger Essigsäure gefüllten Dosen angegriffen. Die in das Öl möglicherweise diffundierten Phosphormengen (und somit auch Äthylanilinnengen) dürften sich demnach in der bei den übrigen Testlösungen gefundenen Größenordnung bewegt haben.

Nachweis der Weichmacher mit Hilfe der Ultraviolett-spektroskopie
 Ultraviolett-spektren können zur Identifizierung insbesondere von organischen Substanzen herangezogen werden. W.A.SCHROEDER u.a. (176) haben 135 organische Verbindungen ultraviolett-spektrographisch erfasst und identifiziert. Hydroaromatische Terpene werden von R.T.O'CONNOR und C.A.GOLDBLATT (177) mit Hilfe der Spektren aus dem ultravioletten Bereich charakterisiert. Eine Sammlung der Spektren vieler organischer Substanzen ist in neuerer Zeit von L.LANG (178) herausgegeben worden. Die nachfolgenden Erörterungen stützen sich auch auf Angaben von G.KORTUM (179).

Die Ultraviolett-spektren werden durch die Messung der Absorption eines Stoffes in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung - zwischen 200 und 450 nm - erhalten (Abb.9).

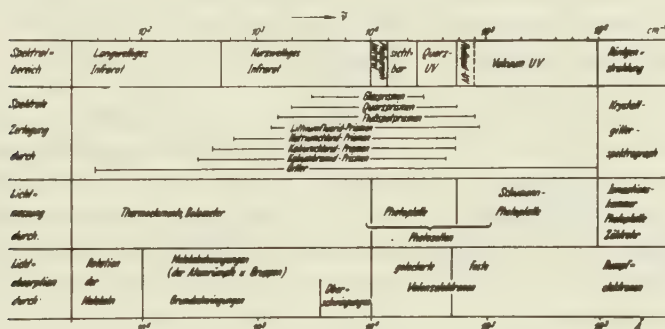


Abb.9
 Spektrum der strahlenden Energie (106)

Dieses Absorptionsvermögen ist eine spezifische Eigenschaft, die für ein Atom, ein Molekül oder eine Atomgruppe charakteristisch ist. Die Lichtabsorption wird bestimmten Atomgruppierungen im Molekül, den sogenannten **Chromophoren**, zugeschrieben.

Folgende funktionelle Gruppen werden von L.LANG für den ultravioletten Bereich angegeben:

C = O	(Keto oder Aldehyd)	bei 270 nm
NO ₂		bei 270 nm
Benzol		bei 260 nm
R - S ₂ - R		bei 250 nm

Solche Chromophore beeinflussen sich gegenseitig, und die Banden können dadurch bathochrom (farbvertiefend, zu längeren Wellen hin) oder hypsochrom (zu kürzeren Wellen hin) verschoben werden.

Beim Messen der Spektren wird die Intensität des eingestrahlenen Lichtes I_0 (bei der Wellenlänge λ) mit der Intensität I des durch die Probe fallenden Lichtes (bei der gleichen Wellenlänge λ) verglichen und die Durchlässigkeit $\frac{I_0}{I}$ festgestellt. $\log \frac{I_0}{I}$ wird als Extinktion E bezeichnet und bei der Aufstellung eines Spektrums in Abhängigkeit von λ registriert.

Nach dem Bouguer - Lambert - Beer'schen Gesetz $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ ist E bei gleichbleibender Konzentration c (Mol/l) und Schichtdicke d (mm) proportional dem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ . Der molare Extinktionskoeffizient ϵ ist für eine bestimmte Substanz bei bestimmter Wellenlänge eine Stoffkonstante und normalerweise konzentrationsunabhängig.

Bei der Untersuchung konzentrierter Lösungen muß man damit rechnen, daß Lage, Intensitätsverhältnis und Struktur der Banden verändert werden und das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz nicht mehr gilt, d.h. wenn der absorbierende Stoff an einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht beteiligt ist. Solche Gleichgewichte sind die Dissoziation, Assoziation, Bildung stöchiometrischer Verbindungen mit einem anwesenden Stoff (z.B. Lösungsmittel). Es kann aber auch sein, daß sich bei Konzentrationsänderungen lediglich der allgemeine Solvatationszustand des absorbierenden Moleküls ändert, ohne daß etwa Entstehung oder Zerfall stöchiometrischer Solvate nachzuweisen sind. Solche Absorptionsänderungen mit zunehmender Konzentration werden auch Mediumeffekte genannt. Sie sind auf die sich

verändernden Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des darin gelösten Stoffes zurückzuführen. Dieser Mediumeffekt tritt erst bei Konzentrationen über 10^{-2} Mol/l auf. Bei geringeren Konzentrationen muß es sich meistens um chemische Änderungen des absorbierenden Stoffes handeln (179, S.41).

Ein Beispiel einer möglichen Veränderung im Aussehen des Spektrums zeigt die Abbildung 10 mit Spektren des Phenols bei verschiedenen Konzentrationen. Hierbei handelt es sich um eine Assoziation der OH-Gruppen zu polymeren Molekülen in größeren Konzentrationen.

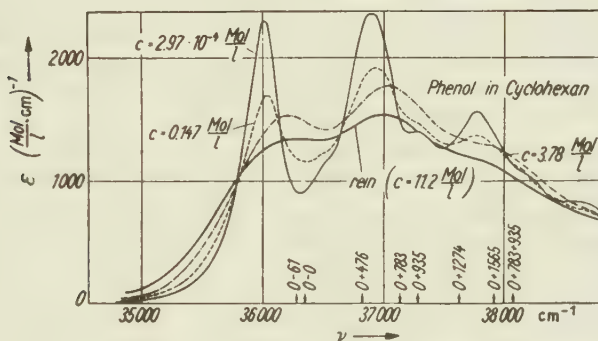


Abb.10

UV-Absorption von Phenol in Cyclohexan
bei verschiedenen Konzentrationen (179, S.429)

Die Messung der Ultravioletspektren der Weichmacher wurde bei den folgenden Untersuchungen mit dem Spektralphotometer PMQII von Zeiss ausgeführt. Es wurde im Bereich von 210 bis 300 nm mit Hilfe von Quarzküvetten gemessen. Die Schichtdicke betrug 20 mm; die Vergleichsküvette enthielt das jeweils verwendete Lösungsmittel. Für Lichtstrahlen mit einer Wellenlänge über 300 nm sind die Weichmacher zu fast 100% durchlässig. Die Weichmacher wurden ohne besondere Reinigung in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Eine Zusammenstellung von Meßwerten und gezeichneten Kurven befindet sich im Anhang. Einige Kurven wurden dem Text beigelegt.

Messung von Ultravioletspektren der einzelnen Weichmacher

Bei der Messung der Spektren können verschiedene Gruppen unterschieden werden:

1. Ester mit organischen Säurekomponenten
 - a. Ester mit cyclischer Säurekomponente: Phthalsäureester
 - b. Ester mit acyclischer Säurekomponente: Adipin-, Citronen-, Essig- und Thiodibuttersäureester
 - c. Ester mit Paraffinsulfonsäure
2. Ester mit anorganischer Säurekomponente: Phosphorsäureester
3. Verschiedene Weichmacher
 - a. Polymerisationsprodukt: Poliadiapat
 - b. Chlorparaffin

1. Ester mit organischer Säurekomponente: a. Phthalsäureester.

Die Phthalate sind in *i*-Octan gelöst worden. Als charakteristisches Beispiel dient das Dioctylphthalat auf nebenstehender Abbildung 11. Die bei den einzelnen Phthalaten ermittelten Maxima und Minima sind in der Tabelle Nr.12 zusammengestellt.

Die Phthalate absorbieren die ultravioletten Strahlen sehr stark. Die Banden der Phthalate liegen alle an der gleichen Stelle des Spektrums. Das Spektrum des Dibutylphthalats ist mit dem des Diisobutylphthalats identisch.

Nur Dibutylphthalat und Dioctylphthalat besitzen eine Bande bei $\lambda = 266$ bzw. 268 nm. Allerdings

sind die Messungen dieser beiden Spektren bei höherer Konzentration als die der anderen durchgeführt worden. Bei geringerer Konzentration wird diese Bande immer schwächer, um nachher nicht mehr in Erscheinung zu treten.

Auf Grund der weitgehenden Übereinstimmung der Spektren ist eine Unterscheidung der einzelnen Phthalate unter den hier vorliegen-



Abb. 11

den Versuchsbedingungen (PMQII, 20 mm Quarzküvette) nicht möglich. Die von M.STAUB (125) angegebene Unterscheidungsmöglichkeit der Phthalate durch Banden im kurzwelligen Bereich (210 - 250 nm) konnte daher nicht gefunden werden.

Tabelle 12:
Maxima und Minima der Phthalate

Weichmacher	Maxima			Minima		
	nm	E	$\epsilon \times 10^{-5}$	nm	E	$\epsilon \times 10^{-5}$
Dibutylphthalat etwa 0,1 % (Abb.47) etwa 3,6 mMol/l	241	3,230	4,5	265	2,489	3,5
	266	2,494	3,5	271	2,291	3,2
	275	2,467	3,4	278	2,291	3,2
	283	2,579	3,6			
Di- <i>i</i> -butylphthalat etwa 0,1 % (Tab.39) etwa 3,6 mMol/l	241	3,240	4,5	265	2,509	3,5
	266	2,510	3,5	271	2,302	3,2
	275	2,476	3,4	278	2,301	3,2
	283	2,595	3,6			
Dioctylphthalat etwa 0,1 % (Abb.11) etwa 2,6 mMol/l	241	3,210	6,2	263	2,151	4,1
	268	2,236	4,3	271	2,180	4,2
	275	2,382	4,6	278	2,193	4,2
	282	2,385	4,6			
Dinonylphthalat etwa 0,04 % (Abb.39) etwa 0,96 mMol/l	240	3,180	16,6	262	1,521	7,9
	275	1,939	10,1	279	1,742	9,0
	281	1,762	9,2			
Didecylphthalat etwa 0,04 % (Abb.40) etwa 0,88 mMol/l	239	3,085	17,5	261	1,043	5,9
	275	1,474	8,4	279	1,329	7,6
	281	1,338	7,6			
Vorlauffettalkohol- phthalat etwa 0,04 % (Abb.42)	241	3,190	-	262	1,560	-
	275	1,979	-	279	1,783	-
	289	1,811	-			
Dimethylglykol- phthalat etwa 0,04 % (Abb.41) etwa 1,4 mMol/l	238	3,070	11,0	261	1,134	4,0
	275	1,662	5,9	279	1,540	5,5
	281	1,560	5,6			
Dibutylglykol- phthalat etwa 0,04 % (Abb.43) etwa 1,1 mMol/l	241	3,200	14,5	262	1,747	7,9
	275	2,154	7,9	278	1,984	9,0
	281	2,021	9,2			

Für die Ausbildung der Banden im UV-Spektrum erscheint allein der Phthalsäurerest, von der entsprechenden Alkoholkomponente wenig beeinflusst, verantwortlich zu sein.

Auffallend und für die Unterscheidung der Phthalate gegenüber anderen Estern sehr wichtig, ist der hohe molare Extinktionskoeffizient ϵ , der nur in Annäherung angegeben ist, da die Konzentrationsangaben für seine Festlegung nicht genau genug sind und nur die Größenordnung dieses Koeffizienten hier eine Rolle spielt.

b. Ester mit acyclischer Säurekomponente. Zu dieser Gruppe gehören Adipate, Citrate, das Acetat und das Thiodibutyrat. Auch diese Ester sind in i-Octan gelöst. Das Spektrum des Acetyl-tri-(2-Äthylhexyl)-citrats ist auf nebenstehender Abbildung 12 als Beispiel angeführt. Die Tabelle Nr.13 zeigt die Lage der Maxima und Minima mit den dazu gehörenden Extinktionskoeffizienten.

Die hier beschriebenen Ester absorbieren die ultravioletten Strahlen wesentlich schwächer als die Phthalate, was sich durch Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten ersehen lässt, die bei den Phthalaten um 1, 2, ja bis zu 3 Zehnerpotenzen höher liegen. Eine Ausnahme macht das Acetyl-tri(2-Äthylhexyl)-citrat, das eine Mittelstellung einnimmt.

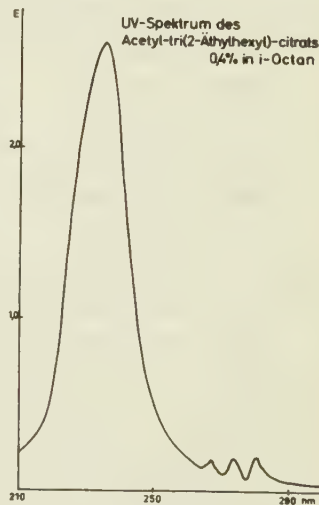


Abb.12

Ebenso wie bei den Phthalaten stellt sich bei den Estern mit acyclischer Säurekomponente eine allgemeine Ähnlichkeit heraus. Die Adipate und Glycerintriazetat besitzen noch eine zusätzliche Bande bei $\lambda = 260$ bzw. 262 nm, die aber bei anderen Konzentra-

Tabelle 13:

Maxima und Minima der Ester mit acyclischer Säurekomponente

Weichmacher	Maxima			Minima		
	nm	E	$\epsilon \times 10^{-5}$	nm	E	$\epsilon \times 10^{-5}$
Dioctyladipat etwa 0,04 % etwa 1,1 mMol/l (Abb.44)	225	0,251	1,14	258	0,014	0,06
	260	0,015	0,07	262	0,014	0,06
	267	0,018	0,08	270	0,016	0,07
	274	0,025	0,11	278	0,017	0,08
	281	0,023	0,10			
Dinonyladipat etwa 0,1 % etwa 2,5 mMol/l (Tab.38)	226	0,621	1,24	261	0,037	0,07
	262	0,038	0,08	264	0,036	0,07
	268	0,042	0,09	270	0,041	0,08
	274	0,066	0,13	278	0,042	0,08
	281	0,062	0,12			
Tributylcitrat etwa 0,1 % etwa 2,8 mMol/l (Abb.45)	226	0,790	1,41	264	0,002	0,01
	267	0,012	0,02	270	0,002	0,01
	274	0,026	0,05	277	0,002	0,01
	280	0,031	0,06			
Acetyltriöctylcitrat etwa 0,04 % etwa 0,7 mMol/l (Abb.12)	235	2,600	18,57	264	0,142	1,01
	267	0,162	1,16	271	0,101	0,72
	274	0,192	1,37	277	0,075	0,54
	281	0,192	1,37			
Glycerintriacetat etwa 0,1 % etwa 4,6 mMol/l (Abb.46)	225	0,578	0,63	259	0,004	0,01
	260	0,005	0,01	264	0,002	0,01
	267	0,007	0,01	270	0,006	0,01
	274	0,021	0,02	277	0,000	0,01
	281	0,031	0,03			
Thiodibuttersäureoctylester etwa 0,1 % etwa 2,3 mMol/l (Abb.50)	226	0,785	1,71	264	0,026	0,06
	267	0,030	0,07	270	0,021	0,05
	274	0,036	0,08	277	0,018	0,04
	281	0,037	0,08			

tionen nicht mehr in Erscheinung tritt. Auf den ersten Blick ist eine große Übereinstimmung dieser Spektren mit denen der Phthalate festzustellen, da sich auch hier Banden bei $\lambda = 267$, 274 und 280 nm befinden.

Hierdurch wird deutlich, daß allein die Tatsache, daß es sich bei den Substanzen um Ester mit organischen Säuren handelt, die Lage der Banden bestimmt. Eine Aussage, um welche Ester (mit cyclischer oder acyclischer Säurekomponente) es sich handelt, ist mit Hilfe der Lage der Banden nicht möglich.

Das Maximum der Bande $\lambda = 274$ nm ist bei den Phthalaten um 1 m bathochrom verschoben gegenüber dem entsprechenden Maximum der Ester mit acyclischer Säurekomponente. Vergleicht man den Quotienten E_1/E_2 aus den Extinktionen des 1. Maximums E_1 und des Maximums bei 275 (bzw. 274) nm E_2 , so ist dieser, wie aus Tabelle 14 ersichtlich, bei den Phthalaten bedeutend kleiner.

Tabelle 14:

Gegenüberstellung zweier Maxima bei Estern mit organischer Säurekomponente

Weichmacher	E_1 1. Maximum	E_2 bei 275 nm	Quotient E_1/E_2
Dibutylphthalat	3,210	2,467	1,3
Diocetylphthalat	3,210	2,382	1,3
Dinonylphthalat	3,180	1,939	1,6
Didecylphthalat	3,085	1,474	2,1
Dimethylglycolphthalat	3,070	1,662	1,8
Dibutylglycolphthalat	3,200	2,154	1,5
Diocyladipat	0,251	0,025	10,0
Dinonyladipat	0,621	0,066	9,5
Tributylcitrat	0,790	0,026	30,4
Acetyltriocylcitrat	0,600	0,196	13,3
Triglycerinacetat	0,578	0,021	27,5
Thiodibuttersäure- dioctylester	0,785	0,036	21,8

Der Quotient liegt um eine Zehnerpotenz niedriger als bei den Estern mit acyclischer Säurekomponente. Die Unterscheidung von den Phthalaten ist auch auf diesem Wege möglich.

c. Paraffinsulfonsäurekresyl (phenyl)ester. Eine Sonderstellung nimmt der Paraffinsulfonsäurekresyl(phenyl)ester ein. (s.Tab.15) Er wurde auch in i-Octan gelöst. Das Spektrum (Abb.13) ist von dem der übrigen organischen Ester verschieden. Eine gewisse Ähnlichkeit besteht mit dem Spektrum des Trikresylphosphats in methanolischer Lösung (Abb. 14), allerdings absorbiert letzteres die ultravioletten Strahlen wesentlich stärker. Eine Unterscheidung dieses Esters von den anderen ist gut möglich.

Ein molarer Extinktionskoeffizient kann hier nicht errechnet werden, da das Molekulargewicht dieses in wechselnder Zusammensetzung auf den Markt kommenden Produktes nicht bekannt ist.

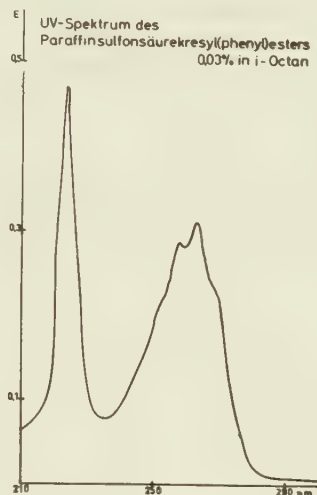


Abb. 13

Tabelle 15:

Maxima und Minima des Paraffinsulfonsäureesters

Weichmacher	Maxima		Minima	
	nm	E	nm	E
Paraffinsulfonsäure-phenyl(kresyl)ester (Abb.13) etwa 0,03 %	223	0,471	236	0,079
	258	0,286	259	0,281
	263	0,311		

2. Ester mit anorganischen Säurekomponenten. Da die Phosphorsäureester, Trikresylphosphat ausgenommen, in i-Octan unlöslich sind, ist als Lösungsmittel Chloroform benutzt worden. Das Trioctylphosphat und der Phosphorsäureester des Chloräthanol zeigen zwischen 210 und 300 nm keine Absorption, ebenso bei der Lösung in Methanol. Diese beiden Ester absorbieren in diesem Bereich so schwach, daß erst höhere Konzentrationen meßbare Ex-

tinktionswerte liefern (s. Abbildungen 14, 15 und Tabelle 16.)

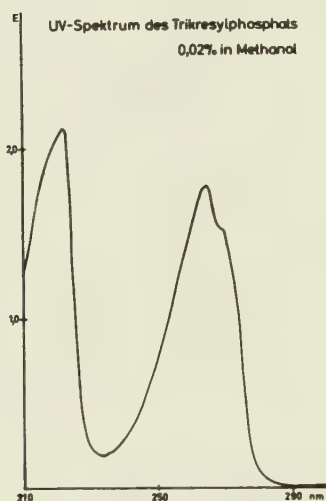


Abb. 14

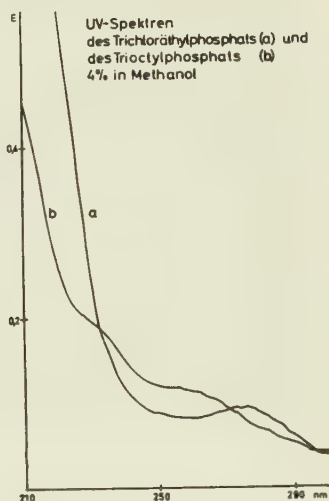


Abb. 15

Tabelle 16:

Maxima und Minima der Phosphate

Weichmacher	Maxima			Minima		
	nm	E	$\epsilon \times 10^{-5}$	nm	E	$\epsilon \times 10^{-5}$
Trikresylphosphat etwa 0,02 % (Abb.14) etwa 0,54 mMol/l	222	2,120	19,62	234	0,195	1,81
	265	1,775	16,44			
Trioctylphosphat etwa 4,1 % (Abb.15) etwa 94,3 mMol/l	-	-	-	-	-	-
Phosphorsäureester des Chloräthanolis etwa 4,1 % (Abb.15) etwa 129,2 mMol/l	273	0,095	0,01	259	0,082	0,01
	276	0,095	0,01	274	0,093	0,01

Das Trikresylphosphat ist eine sehr stark absorbierende Substanz, besonders im Vergleich zur Absorptionsintensität der beiden anderen Ester. Bei $\lambda = 265 \text{ nm}$ besitzt das Trioctylphosphat, dessen Spektrum eine langsam abfallende Kurve ohne charakteristische Banden darstellt, einen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 0,01 \cdot 10^{-5}$.

Diese Weichmacher sind gut untereinander und von den übrigen zu unterscheiden.

3. Verschiedene Weichmacher. Zu den hierher gehörenden Weichmachern zählen das Chlorparaffin und das Polyadipat. Letzteres lässt keine Messungen in i-Octan zu, da es darin unlöslich ist; als Lösungsmittel dient Chloroform (Tabelle 17).

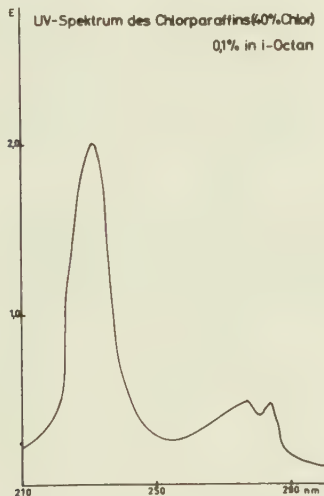


Abb. 16

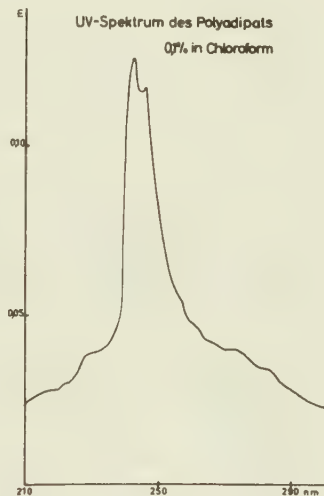


Abb. 17

Diese beiden Weichmacher unterscheiden sich stark von den übrigen und auch untereinander. Das Chlorparaffin zeigt eine wesentlich höhere Absorptionskraft als das Polyadipat, dessen Spektrum keinerlei Verwandtschaft mit dem der monomeren Adipate aufweist. Auch hier kann wegen des unbekannten Molekulargewichts der molare Extinktionskoeffizient nicht errechnet werden.

Tabelle 18: Vergleich der Maxima bei verschiedener Konzentration

Weichmacher	Konzentration		nm	E	nm	E	nm	E
	etwa %	mMol/l						
Dibutylphthalat in i-Octan	0,1	3,6	241	3,230	266	2,494	275	2,467
	0,02	0,7	239	3,150			275	1,225
	0,008	0,3	230	2,000			275	0,505
	0,002	0,1	228	0,890			275	0,141
Diethylphthalat im i-Octan	0,1	2,6	241	3,210	268	2,236	275	2,382
	0,02	0,5	238	3,020			275	1,077
	0,01	0,3					275	0,323
	0,005	0,1	239	0,84			275	0,145
Vorläuffettalkohol- phthalat in i-Octan	0,04		241	3,190			275	1,979
	0,004		239	1,486			275	0,262
Dioctyladipat in i-Octan	1,5	40,5			269	0,660	274	0,875
	0,2	5,4	228	1,416	268	0,125	274	0,175
	0,1	2,7	226	0,635	268	0,051	274	0,071
	0,04	1,1	225	0,251	267	0,018	274	0,025
Dinonyladipat in i-Octan	0,8	20,0	235	2,665	268	0,470	274	0,605
	0,3	5,0	227	1,250	268	0,144	274	0,181
	0,1	2,5	226	0,621	268	0,047	274	0,066
Tributylcitrat in i-Octan	1,0	28,0	227	1,230	267	0,012	274	0,026
	0,1	2,8	226	0,790	267	0,012	274	0,026
Thiodibuttersäure- dioctylester in i-Octan	0,4	9,2	226	0,849	266	0,053	273	0,058
	0,1	2,3	226	0,785	267	0,030	274	0,036
	0,05	1,2	225	0,299	266	0,018	274	0,020

Fortsetzung Tabelle 18

Weichmacher	Konzentration		nm	E	nm	E	nm	E	nm	E
	etwa %	mmol/l								
Paraffinsulfonsäure- ester im i-Octan	0,13		227	1,052	258	1,400 T	263	1,480		
	0,05		224	0,880	258	0,792	263	0,864		
	0,03		223	0,471	258	0,286	263	0,311		
Trikresylphosphat in Chloroform	0,1	2,7					259	3,120		
	0,04	1,1					259	2,990		
	0,01	0,3	237	0,414	244	0,371			266	1,312
Chlorparaffin 40% Cl in i-Octan	0,008	0,2	237	0,298	244	0,236			266	0,775
	0,1		231	2,008						
	0,03		226	0,459			277	0,488	284	0,474
Polyadipat in Chloroform	0,8				242	0,236	245	0,223 T	262	0,098 T
	6,5						246	1,390		
	0,6				242	0,216	246	0,189		
	0,1				242	0,125	246	0,117		

Das Spektrum des Tri-
kresylphosphats bei
verschiedenen Konzen-
trationen in CHCl_3 .



Abb. 18



Abb. 19

Tabelle 17:

Maxima und Minima des Chlorparaffins und des Polyadipats

Weichmacher	Maxima		Minima	
	ηm	E	ηm	E
Chlorparaffin 40% Chlor etwa 0,1 % (Abb.16)	231	2,008	255	0,265
	277	0,488	281	0,405
	284	0,474		
Polyadipat (Abb.17) etwa 0,1 %	242	0,125	245	0,116
	246	0,117		

Der Einfluß der Konzentrationsunterschiede auf die Ultraviolett-spektren der Weichmacher.

Bei den einzelnen Weichmachern ergeben die zuerst gewählten Konzentrationen meßtechnisch zu ungünstig hohe Extinktionswerte, so daß verschiedene Konzentrationen im gleichen Lösungsmittel ausprobiert worden sind.

Wie aus der Tabelle 18, welche die Maxima der einzelnen Spektren vergleicht, ersichtlich ist, sind einige Banden beim Konzentrationswechsel nicht mehr so stark in Erscheinung getreten und zeigen sich nur als kleine, treppenförmige Stufen (T) im Spektrum.

Trotzdem sind für qualitativ-analytische Zwecke die durch Konzentrationsänderung hervorgerufenen Unterschiede der Spektren - Trikresylphosphat ausgenommen (Abb.18,19) - nicht schwerwiegend.

Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Ultraviolett-spektren der Weichmacher.

Einzelne Weichmacher sind in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und die Ultraviolett-spektren verglichen worden. In der Tabelle 19, die die jeweilige Verteilung der Maxima zeigt, sind drei Lösungsmittel benutzt worden: i-Octan, Chloroform und Methanol. i-Octan gehört zu den dipolfreien Lösungsmitteln. Chloroform ist zu den schwach polaren Substanzen zu rechnen, während Methanol stark polar ist.

Tabelle 19:

Verteilung der Maxima bei der Anwendung verschiedener Lösungsmittel

WM	LM	Konz. in%	nm	E	nm	E	nm	E	nm	E	nm	E
BP (Abb. 47- 49)	1	0,002	228	0,890			275	0,141	280	0,125		
	2	0,004			245	1,064	276	0,599		0,546T		
	3	0,002	226	2,305			275	0,391		0,355T		
OA	1	0,1	226	0,635			268	0,054	274	0,071	281	0,069
	2	1,0			246	1,235			276	0,625		
	3	1,0	234	2,990					275	0,704		
	3	0,1							274	0,064		
BO (Abb. 50- 52)	1	0,1	226	0,785			267	0,030	274	0,036	281	0,037
	2	0,1			245	1,235			276	0,625		
	3	1,0	234	2,860								
	3	0,1	218	1,819								
PS	1	0,03	223	0,471	258	0,286	263	0,311				
	2	0,1				2,530		2,600				
	3	0,1	223	2,278	257	1,245	262	1,325				
KP	1	0,02							266	1,350	271	1,150
	2	0,1						259	3,120		280	2,740T
	2	0,01	237	0,414	244	0,371			266	1,312	270	1,153T
	3	0,1	225	2,700			254	3,000				
	3	0,02	222	2,120					265	1,775		

WM = Weichmacher, BP = Dibutylphthalat, OA = Dioctyladipat,
BO = Thiodibuttersäuredioctylester, PS = Paraffinsulfonsäure-
kresyl(phenyl)ester, KP = Trikresylphosphat
LM = Lösungsmittel, 1 = i-Octan, 2 = Chloroform, 3 = Methanol

Die Ultraviolett-spektren der Ester mit cyclischen und acyclischen Säuren haben sich nicht wesentlich verändert. Eine Ausnahme macht das Thiodibutyrat (BO). In dem schwach polaren Medium des Chloroforms verschwinden die Banden bei $\lambda = 267$ und 281 nm und die von 226 nm ist bathochrom verschoben. In dem stark polaren Methanol verbleibt nur noch eine Bande, die je nach Konzentration bei $\lambda = 218$ bzw. 234 nm liegt. Die übrigen Banden sind verschwunden.

Während der Paraffinsulfonsäureester (PS) keine wesentlichen Veränderungen im Kurvenbild aufzuweisen hat, ist dies beim Trikresylphosphat (KP) der Fall.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen deutlich, daß im allgemeinen bei den Weichmachern eine Auswertung der UV-Spektren für qualitative Zwecke durchführbar ist. Allerdings sind die Möglichkeiten sehr stark eingeschränkt, da nur eine grobe Klassifizierung eines unbekannten Weichmachers auf Grund seines Spektrums im ultravioletten Bereich erfolgen kann. Die Art des Lösungsmittels und die angewandte Konzentration sind fast ohne Einfluß, wenn auch manche Banden verschoben und die Absorptionskraft der einzelnen Weichmacher in den verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich ist. Der Thiodibuttersäureester erweist sich als lösungsmittlempfindlich, Trikresylphosphat ist ausserdem noch konzentrationsempfindlich. Zweckmäßigerweise wird man immer das gleiche Lösungsmittel nehmen und etwa die gleiche Konzentration, z.B. $0,1\%$ bei einer 20 mm-Küvette. Nach einigen orientierenden Messungen, die schon Hinweise auf die Gruppe, in welche die unbekannte Substanz anzuordnen wäre, geben, müßte evtl. die weitere Verdünnung erfolgen, um eine günstige Konzentration zur Messung des Spektrums zu erreichen. Da meist die günstigen Konzentrationen unter $0,1\%$ liegen, benötigt man nur kleine Mengen (bei 20 mm-Küvetten, die 5 ml fassen, maximal 5 mg). Allerdings ist der Zeitaufwand von einer Stunde zur Ausmessung und Auswertung einer Kurve, wenn nicht eine automatische Aufzeichnung zur Verfügung steht, im Verhältnis zum erzielten Ergebnis zu groß.

Bestimmung der Komponenten von Weichmachergemischen auf Grund ihrer Ultraviolett-spektren.

Um festzustellen, ob eine Möglichkeit besteht, die Bestandteile

in Mischungen der Weichmacher durch Messen eines UV-Spektrums zu erkennen, wurden folgende Mischspektren aufgenommen:

<u>Mischkurve 1</u> (s. Abb.20) (Tab.39)	a. Di-i-butylphthalat 0,01 % in i-Octan b. Paraffinsulfonsäurekresyl(phenyl)ester 0,1 % in i-Octan c. Mischung aus gleichen Teilen a und b in i-Octan
<u>Mischkurve 2</u> (s. Abb.21) (Tab.39)	a. Trikresylphosphat 0,006 % in Chloroform b. Polyadipat 0,03 % " " c. Mischung aus gleichen Teilen a und b in CHCl_3
<u>Mischkurve 3</u> (s. Abb.22) (Tab.38)	a. Vorlauffettalkoholphthalat 0,004 % in i-Octan b. Thiodibuttersäureoctylester 0,1 % in i-Octan c. Mischung aus gleichen Teilen a und b " "
<u>Mischkurve 4</u> (s. Abb.22) (Tab.39)	a. Chlorparaffin 0,03 % in i-Octan b. Tributylcitrat 0,1 % " " c. Mischung aus gleichen Teilen a und b in i-Octan

Die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Weichmacher im ultraviolettten Bereich sind so unterschiedlich, daß die Konzentrationen der Komponenten der Mischung nicht beliebig gewählt wurden. Bei Mischungen z.B. 1 : 1 wäre der Thiodibuttersäureester vom Phthalat vollkommen unterdrückt worden. Daher sind die Konzentrationen so gewählt worden, daß die Absorption der Bandenmaxima bei beiden Komponenten in der gleichen Größenordnung liegen. Bei den Mischkurven findet - in 1. Annäherung - eine Summierung der Einzelkurven statt.

Die beiden Weichmacher in der Mischung 1 liefern jeder für sich sehr voneinander abweichende Kurven, ihre Mischkurve aber ähnelt sehr stark der des Phthalats, da sich der Einfluß des Paraffinsulfonsäureesters erst bei Wellenlängen oberhalb 250 nm bemerkbar macht, so daß eine Bande bei $\lambda = 269 \text{ nm}$ auftritt.

Die Mischkurve 2 des Trikresylphosphats mit dem Polyadipat zeigt, daß auch hier die Substanz mehr kurvenbestimmend bleibt, deren Maximum an Intensität gegenüber der anderen erreicht ist. Ab $\lambda = 250 \text{ nm}$ hat das Polyadipat auf den Kurvenverlauf keinen Einfluß mehr.

Bei dem Thiodibuttersäureoctylester und dem Phthalat (Mischkurve 3) ist das Phthalat kurvenbestimmend, jedoch verstärkt der Thiodibuttersäureester die Bande bei $\lambda = 280$ nm und verursacht eine Treppenstufe bei $\lambda = 269$ nm.

Chlorparaffin und Tributylcitrat ergeben die Mischkurve 4, die allein vom Chlorparaffin geprägt erscheint.



Abb.20

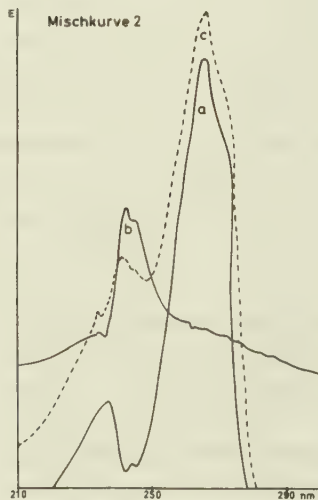


Abb.21

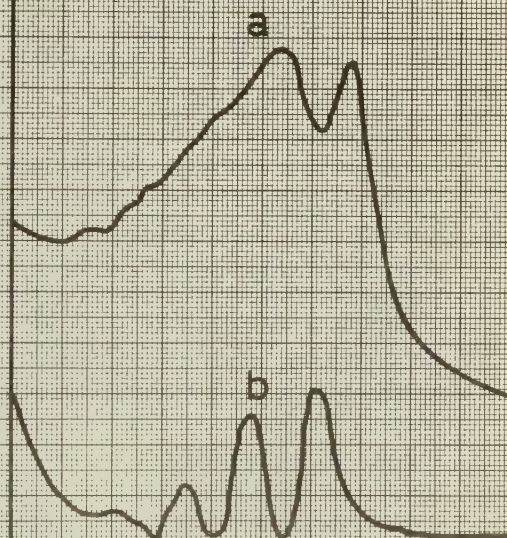
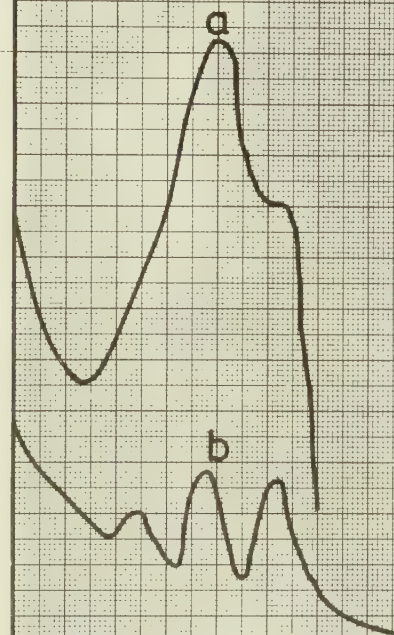
Bei der Betrachtung der Mischkurven fällt auf, daß trotz der günstigen Bedingungen, wie die Auswahl der Mischungen und die Zusammenstellung gleichwertiger Bestandteile in Bezug auf die angewandte Konzentration, eine Aussage über die Zusammensetzung einer Mischung nur sehr schwer möglich ist. Mit so günstigen Verhältnissen ist in der Praxis nicht zu rechnen, so daß die UV-Spektroskopie bei Mischungen mehrerer Weichmacher unter den gegebenen Versuchsbedingungen für qualitativ-analytische Zwecke nicht zum Ziel führt.

E

Mischkurve 3

E

Mischkurve 4

Abb. 22

260 280 nm

260

290 nm

Die Anwendung der Dünnschichtchromatographie bei der Analytik der Weichmacher.

Die Dünnschichtchromatographie wird, seit dem Jahre 1956 etwa beginnend, in der Analytik nicht nur der organischen, sondern auch der anorganischen Stoffe immer mehr angewandt. Diese Entwicklung ist besonders gefördert dadurch, daß STAHL (131) diese Arbeitsmethode standardisiert und ihre Vorteile herausgestellt hat. Neben einem im Vergleich zur Papierchromatographie sehr schnellen Arbeiten ist die Empfindlichkeit stark erhöht, da die Möglichkeit besteht, aggressive Sprühreagentien zur Sichtbarmachung der gesuchten Substanzen zu verwenden.

Dünnschichtchromatographische Methoden zur Analytik der Alkaloide beschreiben WALDI und Mitarbeiter (132). Zucker und Glykoside analysieren STAHL und KALTENBACH (133). Vitamine (134), Dicarbon- (135), Amino- (136) und Carbobenzoxymamin-Säuren (137), Peptidzwischenprodukte (138), Insektizide (139, 140), Sulfonamide (141) und Penicilline (142) sind mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie getrennt und identifiziert worden. Die Analytik der Antioxydantien ist im Anschluß an die Arbeiten von SEHER (143) durch DAVIDEK und POKORNY (144) erweitert worden durch die Anwendung einer Polyamidpulverschicht auf den Platten; HEIDE und WOUTERS (145) nehmen Polyäthylen zur Hilfe. Auf einer Celluloseschicht können Nucleotide getrennt werden (146). Lebensmittelfarbstoffe identifizieren WOLLENWEBER (147); TÜRLE und HÖGL (148) trennen Organozinnstabilisatoren in PVC-Mischungen. Die Dünnschichtchromatographie wird auch bei toxikologischen Problemen u.a. von MACHATA (149), NÜRNBERG (150) und VÖLKSEN (151) angewandt.

Auf dem präparativen Gebiet benutzen RITTER und MEYER (152) die dünnschichtchromatographische Methode für Mengen bis zu 75 mg. Um Mengen bis 300 mg verarbeiten zu können, werden die dünnschichtchromatographischen Bedingungen auf den Säulenmaßstab übertragen (153); statt Glasplatten als Schichtträger werden Reagenzgläser zur Analytik von Lipiden verwandt (154) und statt des üblichen Streichgerätes benutzen LEES und DEMURIN (155) einen Glasstab, der zur Glättung der Schicht über an der Seite der Platten angebrachte Klebestreifen geschoben wird.

Die Dünnschicht-Elektrophorese beschreiben PASTUSKA und TRINKS (156). Die Dünnschichtchromatographie ist mit der Massen-Spektrometrie kombiniert (157) und für quantitative Aussagen herangezogen worden (158). Einen guten Überblick über die Grundlagen, die Arbeitstechnik und die vielfältige und weitreichende Anwendung der Dünnschichtchromatographie erhält man in den zusammenfassenden Darstellungen von DEMOLE (159), STAHL (160), WAGNER (161) und WOOLISH und SCHNALLE (162).

Am Anfang dieser Entwicklung der Dünnschichtchromatographie stehen die "thin layer of adsorbent", wie sie in der englischen Zusammenfassung der Arbeit von ISMAILOV und SHRAIBER (163) genannt werden. MEINHARD und HALL (164), die erstmals ein Bindemittel, nämlich Stärke, anwenden, um die Sorptionsschicht besser haftend zu erhalten, sprechen von "surface chromatography". Statt der bisher üblichen Objektträger benutzen KIRCHNER, MILLER und KELLER (165) Glasstreifen von etwa 12 x 133 mm und nennen sie "chromatostrip". Schließlich berichtet REITSEMA (166) über ein Verfahren, bei dem größere Glasplatten, "chromatoplate", benutzt werden. Heute ist der Ausdruck "thin layer of adsorbent" gebräuchlich. Im Französischen wird das Verfahren "microchromatographie sur couches minces" genannt (159). Im deutschen Sprachgebrauch ist neben der treffenden Bezeichnung Dünnschichtchromatographie noch der Ausdruck Plattenchromatographie geprägt worden (167).

Herstellung der Platten.

Zur Herstellung der Platten wurden jeweils 20 g Kieselgel G (Merck) mit 36 - 40 g destilliertem Wasser in einem Porzellanmörser gut vermischt und sofort mit Hilfe des Streichgeräts (DESAGA) die dünne Schicht hergestellt. Nach einer Vertrocknung an der Luft wurden die Platten meist kurz vor dem Gebrauch senkrecht stehend im Trockenschrank mindestens 30 Minuten bei 110°C aktiviert und dann entweder an der Luft oder im Exsikkator über Kieselgel i.V. erkalten gelassen. Die zur Herstellung der Schichten verwendete Wassermenge mußte variiert werden, da älteres Kieselgel nach dem Anrühren eine andere Viskosität aufwies als solches, das aus einer frisch angebrochenen Kieselgelpackung entnommen worden war.

Die Weichmacher wurden in einer Entfernung von 1,5 cm vom unteren

ren Plattenrand in Abständen von 0,75 bis 1,0 cm aufgetragen. Vom linken und rechten Rand wurde ein besonderer Abstand (bis zu 2 cm) eingehalten. Es wurden meist 1 - 2 μ l der Lösung in CHCl_3 oder CCl_4 mit einer 20 μ l fassenden Pipette aufgetragen. Die Lösungsmittel bzw. -gemische wurden in den Trennkammern, die mit Filtrierpapier ausgekleidet waren, so eingefüllt, daß die Platten nachher 0,5 bis 1 cm tief eintauchten. Wenn die Lösungsmittelfront die 10 cm-Marke erreicht hatte, wurden die Platten herausgenommen und nach dem Trocknenlassen entwickelt.

Die Anwendung verschiedener Sprühreagentien.

Die bei der Anwendung verschiedener Sprühreagentien auftretenden Farben der Weichmacher auf Kieselgelschichten sollten erfasst werden. Ausserdem sollte festgestellt werden, bis zu welcher Konzentration an Weichmachern die Sprühreagentien ansprechen. Die Weichmacher wurden in drei verschiedenen Konzentrationen auf mit Kieselgel beschichteten Platten aufgetragen, mit dem jeweiligen Farb-reagenz besprüht, nötigenfalls erhitzt und dann das Aussehen der Farbflecke im sichtbaren und im ultravioletten Licht beurteilt. Folgende chemische Substanzen wurden als Sprühmittel angewandt:

Vanillinschwefelsäure (Nr.1) (180)

(a) Vanillin wurde 1 %ig in H_2SO_4 konz. gelöst. Nach dem Besprühen wurde 15 Minuten bei 120°C erhitzt.

(b) Vanillin wurde 4 %ig in Äthanol gelöst und 0,5 % H_2SO_4 konz. zugesetzt. Nach dem Besprühen wurde 15 Minuten bei 120°C erhitzt.

Phosphormolybdat (Nr.2)

(a) 20 g Phosphormolybdat wurden in 80 ml Äthanol gelöst. Nach dem Besprühen wurde 15 Minuten bei 120°C erhitzt. Der Untergrund war grünlich, dann wurden die Platten Ammoniakdämpfen ausgesetzt (b), so daß der Untergrund bläulich erschien.

Antimontrichlorid (Nr.3)

Antimontrichlorid wurde 25 %ig in Chloroform gelöst. Nach dem Besprühen wurde 10 Minuten bei 100°C erhitzt.

Kaliumpermanganat (Nr.4)

Zu einer 1 %igen KMnO_4 -Lösung wurde zu gleichen Teilen eine 2 %ige Na_2CO_3 -Lösung gegeben.

Hydroxylaminhydrochlorid (Nr.5) (181)

Lösung I: 1. 12,5 g Hydroxylaminhydrochlorid wurden in 100 ml Methanol gelöst. 2. 12,5 g NaOH wurden in 100 ml Methanol durch ein Kochen am Rückflußkühler aufgelöst. Werden je 5 ml von 1 und 2 gemischt und filtriert, so ist diese Lösung 4 Stunden haltbar.

Lösung II: 0,8 g Eisenspäne wurden in 10 ml warmer 70 %iger Perchlorsäure gelöst, mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt und davon 5 ml vor Gebrauch mit 1 ml 70 %iger Perchlorsäure gemischt.

Zuerst wurde Lösung I aufgesprüht, dann 2 Minuten auf 135°C erhitzt und schließlich Lösung II aufgesprüht (a). Es wurde nochmals auf 135° erhitzt (b).

Ammoniummolybdat-Perchlorsäure (Nr.6)

Lösung I: 0,3 g Ammoniummolybdat wurden in 25,5 ml Wasser gelöst und mit 3 ml N-HCl und 1,5 ml 60 %iger Perchlorsäure versetzt.

Lösung II: 0,02 g Zinn-(II)-chlorid wurden in 0,5 ml 36 %iger HCl gelöst und mit destilliertem Wasser auf 25 ml verdünnt. Diese Lösung muß immer frisch zubereitet werden.

Das Chromatogramm wurde kräftig mit Lösung I besprüht, 3 bis 5 Minuten bei 105°C getrocknet und dann kräftig mit Lösung II besprüht. Die entstandenen Flecken verschwanden ziemlich rasch.

Kaliumdichromat (Nr.7)

3 g Kaliumdichromat wurden in 20 ml Wasser gelöst und mit 10 ml Schwefelsäure konz. vermischt. Nach dem Besprühen wurde nicht allzu lange bei 110°C erhitzt.

Antimonpentachlorid (Nr.8)

10 g Antimonpentachlorid wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach dem Besprühen wurde längere Zeit (etwa 15 Minuten) bei 120°C erhitzt.

p-Nitranilin (Nr.9)

Lösung I: 0,5 g Äthanolische N-NaOH

Lösung II: 0,5 g p-Nitralinin wurden in 250 ml destilliertem Wasser und 20 ml 25 %iger HCl gelöst. Dann wurde soviel 5 %ige Natriumnitritlösung zugefügt, bis die Lösung farblos wurde.

Nach dem Aufsprühen der Lösung I wird 15 Minuten bei 60°C erhitzt und dann Lösung II aufgesprüht.

Kaliumpermanganat-Farbindikatoren (Nr.10) (182)

Lösung I: 0,075 % Bromkresolgrün und 0,025 % Bromphenolblau wurden in Alkohol gelöst.

Lösung II: Eine 0,5 %ige KMnO_4 -Lösung wurde mit einer 1 %igen Na_2CO_3 -Lösung zu gleichen Teilen gemischt. Kurz vor dem Versprühen wurden Lösung I und II zu gleichen Teilen vermischt.

Chininsulfat (Nr.11) (183)

Es wurde Chininsulfat 0,1 %ig in Alkohol gelöst.

Sulfosalizylsäure (Nr.12) (183)

Sulfosalizylsäure wurde 1 %ig in Aceton gelöst.

Formaldehydschwefelsäure (Nr.13)

0,2 ml Formaldehyd (37 %ig) wurden mit 10 ml H_2SO_4 konz. kurz vor dem Aufsprühen frisch gemischt. Vorsicht!

Brom-Fluoreszein (Nr.14)

30 mg Fluoreszein wurden in N-NaOH gelöst und mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt. Nach dem Besprühen wurde bei 115°C getrocknet und die Chromatogramme Bromdämpfen ausgesetzt. Zum Bromieren eignete sich folgendes Verfahren: Aus dem Bromgefäß wurden die sich über der Flüssigkeit befindenden Dämpfe in einen geräumigen Filterstutzen "gegossen", bis dieser mit dem Dampf gerade eben angefüllt war, was sich an der gleichmäßig verteilten schwach rot-bräunlichen Farbe ersehen ließ. In diesen, mit einer Glasplatte abgedeckten Filterstutzen wurden nach etwa 15 Minuten die noch heißen Platten wenige Sekunden eingetaucht. Eine gleichmäßige und nicht zu starke Bromierung der Platten wurde dadurch erreicht.

Die Farben der einzelnen Weichmacher sind in der Tabelle 20 zusammengestellt, soweit sie nicht im folgenden beschrieben werden. Vanillinschwefelsäure (Nr.1b) macht alle Weichmacher bei Betrachtung im ultravioletten Licht sichtbar, ausgenommen Chlorparaffin. Bei der Anwendung von Phosphormolybdat (Nr.2) sind nur im sichtbaren Licht Flecke zu sehen.

Bei dem Antimontrichlorid (Nr.3) als Sprühmittel zeigt sich nur das Chlorparaffin im sichtbaren Licht als dunkler Fleck.

Kaliumdichromat (Nr.7) färbt alle Weichmacher türkisfarben an, ausgenommen den Phosphorsäureester des Chloräthanol. Das Glycerintriazetat erscheint als bräunlicher Fleck. Bei Betrachtung der Chromatogramme unter der UV-Lampe werden Trioctyl-, Trikresylphosphat, Acetyltrioctylcitrat, der Thiodibuttersäureester und das Chlorparaffin sichtbar. p-Nitranilin (Nr.9) als Sprühreagenz reagiert nur mit Trikresylphosphat, dem Paraffinsulfonsäureester und dem Chlorparaffin unter Bildung bräunlicher Flecken.

Bei Chininsulfat (Nr.11) und Sulfosalizylsäure (Nr.12) macht sich bei der Betrachtung im ultravioletten Licht der stark fluoreszierende Untergrund unangenehm bemerkbar, so daß die schwach blauviolette Fluoreszenz der Weichmacher kaum wahrnehmbar wird.

Mit Formaldehydschwefelsäure (Nr.13) werden im ultravioletten Licht Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Dioctyladipat, Tributylcitrat, Glycerintriazetat und das Polyadipat sichtbar.

Bei der Anwendung des F l u o r e s z e i n s als Sprühmittel (Nr.14) werden nach der Bromierung das Thiodibutyrat und das Chlorparaffin als gelbe Flecke sichtbar. Unter der UV-Lampe (366 nm) zeigen jedoch alle Weichmacher eine violettbläuliche Fluoreszenz, die bei Dibutyl, Di-i-butyl, Dimethylglykol- und Dibutylglykolphthalat mehr rötlich und unter der Lampe mit 254 nm Ausstrahlung nicht mehr zu sehen ist.

Normalerweise fluoreszieren die chromatographierten, unbehandelten Weichmacher unter dem ultravioletten Licht nicht, ausgenommen Trikresylphosphat, Paraffinsulfonsäureester, Chlorparaffin und ganz schwach das Polyadipat. Die meisten Weichmacher können

Tabelle 20:

Farben der Weichmacher nach Behandlung mit Sprühreagentien

WM	8	1a	1a im UVLicht	1b	2a	2b	3 im UVLicht	4
BP	50	blau-	gelb mit	schwach	hell-	hell	-	leicht
	10	violett	rosa Hof	blau	grün	"	-	rosa
	1	"	-	-	-	"	-	"
OP	50	rötlich	dunkel-	schwach	bläul.	hell-	-	gelbl.
	10	"	grün	blau	"	blau	-	"
	1	"	"	"	"	"	-	"
NP	50	rötlich	gelb	-	bläul.	hell-	-	gelb
	10	"	"	-	"	blau	-	"
	1	"	"	-	"	"	-	"
DP	50	rötlich	-	grau	bläul.	bläul.	bläul.	gelb
	10	"	-	-	"	"	-	"
	1	"	-	-	"	"	-	"
MGP	50	hell-	-	hell	hell-	grün	bläul.	gelbl.
	10	grünl.	-	"	grün	"	"	"
	1	-	-	-	"	"	-	"
BGP	50	-	-	rot-	hell-	hell	bläul.	gelb
	10	-	-	bräunl.	grün	"	-	"
	1	-	-	-	"	-	-	"
OA	50	rötlich	-	schwach	grün-	bläul.	-	gelbl.
	10	"	-	blau	blau	"	-	"
	1	"	-	"	"	"	-	"
NA	50	rötlich	-	leicht	bläul.	bläul.	-	gelbl.
	10	"	-	grau	"	"	-	"
	1	"	-	-	"	"	-	"
PA	50	violett	-	blau	hell	grün	-	gelbl.
	10	bläul.	-	"	-	"	-	"
	1	"	-	"	-	-	-	"
PS	50	bläul.-	-	blau	blau	blau	hell-	gelbl.
	10	rosa	-	"	"	"	rosa	"
	1	"	-	"	"	"	-	"
PC	50	-	-	hell	hell	hell	-	leicht
	10	-	-	-	"	"	-	rosa
	1	-	-	-	-	-	-	"
TOP	50	rosa	-	violett	blau	blau	-	gelb
	10	"	-	blau	"	"	-	"
	1	"	-	"	"	"	-	"
KP	50	-	hell-	schwach	rötlich	hell-	bläul.	bräunl.
	10	-	violett	rosa	"	blau	"	-
	1	-	-	-	"	"	-	-
BC	50	grünl.	grün	hell	hell	hell	-	leicht
	10	"	"	"	"	"	-	rosa
	1	"	"	"	"	"	-	-
OC	50	rosa	gelb-	-	blau	hell-	-	gelb
	10	"	grün	-	"	blau	-	"
	1	"	"	-	"	"	-	"
BO	50	rosa	-	schwach	blau	hell-	-	gelb
	10	"	-	blaugrau	"	blau	-	-
	1	"	-	"	"	"	-	-
GA	50	leicht	-	hell	hell	hell	-	leicht
	10	grau	-	"	"	"	-	rosa
	1	"	-	"	"	"	-	"
CP	50	dunkel-	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	hell-	gelbl.
	10	blau	"	blaugrün	"	"	rosa	"
	1	violett	"	"	"	"	"	"

Fortsetzung Tabelle 20

WM	λ	5a	5b	5b im UVLicht	6	8	8 im UVLicht	10
BP	50	blau-	hell-	sicht-	-	hell-	sicht-	grau
	10	violett	blau	bar	-	braun	bar	"
	1	"	"	"	-	"	"	"
OP	50	blau-	dunkel-	sicht-	-	bräunl.	sicht-	bläul.
	10	violett	braun	bar	-	"	bar	"
	1	"	"	"	-	"	"	"
NP	50	-	hell-	sicht-	-	bräunl.	sicht-	grau
	10	-	braun	bar	-	"	bar	"
	1	-	"	"	-	"	"	"
DP	50	-	hell-	sicht-	-	bräunl.	sicht-	bläul.
	10	-	braun	bar	-	"	bar	"
	1	-	"	"	-	"	"	"
MGP	50	-	bläul.	-	-	-	-	-
	10	-	"	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	-	-	-
BGP	50	-	bläul.	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	-	-	-
OA	50	-	braun	sicht-	-	bräunl.	sicht-	bläul.
	10	-	"	bar	-	"	bar	"
	1	-	"	"	-	"	"	"
NA	50	-	bräunl.	sicht-	-	hell-	sicht-	bläul.
	10	-	"	bar	-	braun	bar	"
	1	-	"	"	-	"	"	"
PA	50	blau-	violett	-	bläul.	hell-	sicht-	-
	10	violett	"	-	-	braun	bar	-
	1	"	"	-	-	"	"	-
PS	50	rötlich	braun	sicht-	bläul.	rosa-	sicht-	-
	10	"	"	bar	-	braun	bar	-
	1	"	"	"	-	"	"	-
PC	50	-	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	-	-	-
TOP	50	-	bräunl.	sicht-	bläul.	braun	sicht-	grau
	10	-	"	bar	-	"	bar	"
	1	-	"	"	-	"	"	"
KP	50	rötlich	rot-	-	bläul.	rosa	dunkel	grau-
	10	"	braun	-	"	"	"	grün
	1	"	-	-	-	"	"	"
BC	50	blau-	violett	-	bläul.	-	-	bläul.
	10	violett	"	-	-	-	-	"
	1	"	-	-	-	-	-	"
OC	50	blau-	bräunl.	-	-	dunkel-	sicht-	grünl.
	10	violett	"	-	-	braun	bar	"
	1	"	"	-	-	"	"	"
BO	50	blau-	braun	schwach	hell-	rötlich	sicht-	grün
	10	violett	"	sicht-	braun	braun	bar	"
	1	"	"	bar	"	"	"	"
GA	50	blau-	violett	-	-	-	-	grün
	10	violett	-	-	-	-	-	"
	1	"	-	-	-	-	-	"
CP	50	bräunl.	braun	-	braun	grau-	sicht-	schwach
	10	"	"	-	"	braun	bar	rötlich
	1	"	"	-	"	"	"	"

kein Brom so wie das Thiodibutyrat anlagern. Die Fluoreszenz des (unbromierten) Fluoreszeins kann bei ihnen nun nicht in Erscheinung treten; trotzdem fluoreszieren diese Stoffe.

Das Fluoreszein lässt sich aber auch in die Schicht einarbeiten, da es von organischen Lösungsmitteln nicht mitchromatographiert wird. Hierzu werden 20 mg Fluoreszein in einem Porzellammörser mit 1 ml 0,1 N-NaOH verrieben und dann in dem Mörser die Streichmasse zubereitet.

Da öfters durch zu starkes Bromieren - vor der Anwendung des Filterstutzens als Bromierungsgefäß - der Farbstoff und damit die Chromatogramme zerstört und da die Weichmacher bis auf das Thiodibutyrat durch Brom nicht angegriffen werden, sind die mit Fluoreszein imprägnierten Platten schon vor der Chromatographie der Weichmacher bromiert. Dies hat zur Folge, daß das Thiodibutyrat als gelber Fleck am Startpunkt verbleibt und die übrigen Weichmacher einschließlich des Chlorparaffins die gleiche Strecke wie sonst zurücklegen.

Später sind die Platten schon vor dem Auftragen der Weichmacher bromiert worden, dadurch ist es möglich gewesen, nur gleichmäßig gut bromierte Platten zur Chromatographie zu benutzen. Die Restmengen an freiem Brom greifen das Thiodibutyrat nur teilweise an, so daß einmal der gelbe Fleck in der Höhe des Startpunktes bleibt und zum anderen ein meist schwächerer Fleck in der Höhe des unzersetzten Thiodibutyrrats zu sehen ist mit einem mehr oder weniger deutlichen Schwanz, der durch Bromierung während der Laufzeit entstanden sein muß (Abb.27).

Die Farben der bei der Anwendung verschiedener Sprühmittel auftretenden Reaktionsprodukte zeigen, daß die meisten Sprühreagentien noch geringste Mengen Weichmacher (bis zu 1%) deutlich anzeigen können. Allerdings lassen sich die verschiedenen Farbtönungen eines Sprühmittels zu einer Identifizierung eines Weichmachers nicht in allen Fällen verwenden, da derselbe Weichmacher bei mehrmaliger Anwendung desselben Sprühmittels jedesmal eine andere Farbtönung zeigen kann. Hier spielt die Konzentration der beiden Reaktionspartner eine gewisse Rolle. Die meisten Farben sind nicht lange haltbar bzw. verändern sich schon nach kurzer Zeit. Die Fluoreszenzerscheinungen bei der Anwendung des Fluor-

eszeins sind noch nach über zweimonatiger Lagerung gut zu sehen gewesen, obgleich die Platten dem Licht ausgesetzt und schon ziemlich ausgebleicht waren.

Auf allen bei den folgenden Untersuchungen hergestellten Chromatogrammen sind die Weichmacher mit Hilfe des bromierten Fluoreszeins (Nr.14) sichtbar gemacht worden.

Die Anwendung der eindimensionalen Dünnschichtchromatographie.

Versuche mit verschiedenen Fließmitteln. Um ein organisches Lösungsmittel zu finden, das einen günstigen Trenneffekt für die hier behandelten Weichmacher besitzt, wurden die Weichmacher zuerst mit reinen Lösungsmitteln chromatographiert. Die Laufstrecke betrug etwa 10 cm. Die Zusammenstellung der Tabelle 21 zeigt die Erfahrungen, die mit den angewandten organischen Lösungsmitteln gemacht wurden.

Tabelle 21:

Trenneffekte organischer Lösungsmittel

Lösungsmittel	Trenneffekt	Bemerkungen
Tetrachlorkohlenstoff	nicht sehr groß	Alle Weichmacher in der
i-Octan	"	Nähe des Startpunktes
Hexan	"	"
Cyclohexan	"	"
Aether	"	Alle Weichmacher in der
Essigester	"	Nähe der Lösungsmittel-
Aceton	"	front
Methanol	"	"
Benzol	vorhanden	s. Abb. 23
Chloroform	vorhanden	s. Abb. 24

Da der Trenneffekt nicht zufriedenstellte, wurden die Weichmacher mit einer Reihe von Lösungsmittelgemischen chromatographiert, deren Zusammensetzung in Tabelle 22 angegeben ist. Eine ganz gute Trennung zeigte das Gemisch Nr.47, Abb. 25. Am besten bewährte sich das Gemisch Nr.26, bestehend aus 25 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 15 Teilen Benzol, 7 Teilen Cyclohexan und 3 Teilen Aether (s. Abb.26,27). Mit diesem Fließmittel wurden die weiteren Untersuchungen angestellt.

Tabelle 22: Zusammensetzung der Fließmittel

Lösungsmittelgemisch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Tetrachlorkohlenstoff	50	20	10		50	70	80	90	12	50	50	11	11	11	90	13				10	40	90	50	10
Aceton	50	10	50	10	10	10	10	5	1			1	1	1	1	1		10	10					
Methanol				40		20	10	5	1															
Cyclohexan																								
Tetralin										10		2	1	1	1	1	1	50	50	90	90			4
Dioxan											50	1	gtt											
Essigester																								
n-Butanol																	50				10	40	4	
Benzol																								
Äther																								

Lösungsmittelgemisch Nr.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Tetrachlorkohlenstoff	25	<25										10					80	80			25		
Aceton					5																		
Methanol						5																	
Cyclohexan	8	7																					
Dioxan					gtt																		
Essigester																							
Benzol	15	15																					
Äther	2	3																					
i-Propanol					85																		
Ammoniak 30%					5																		
Wasser					5																		
Acetonitril					50																		
Natronlauge 20%																							
i-Octan																							
Chloroform																							
Diäthylamin																							
Äthylformiat																							
Cellosolve																							
Toluol																							
Dibutyläther																							

Photokopien von Dünnschichtchromatogrammen

Fließmittel: Benzol

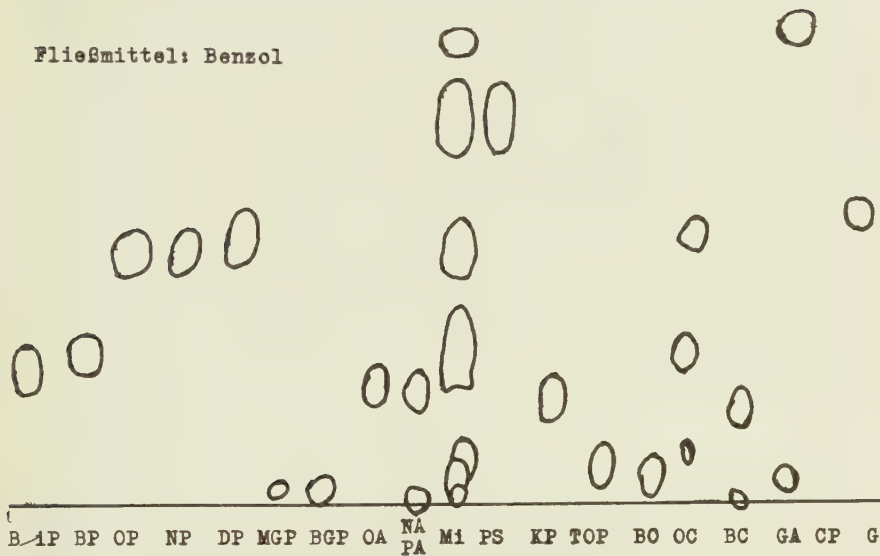


Abb. 23

Fließmittel: Chloroform



Abb. 24

Photokopien von Dünnschichtchromatogrammen

Fließmittel: Lösungsmittelgemisch Nr. 47, Tabelle 22

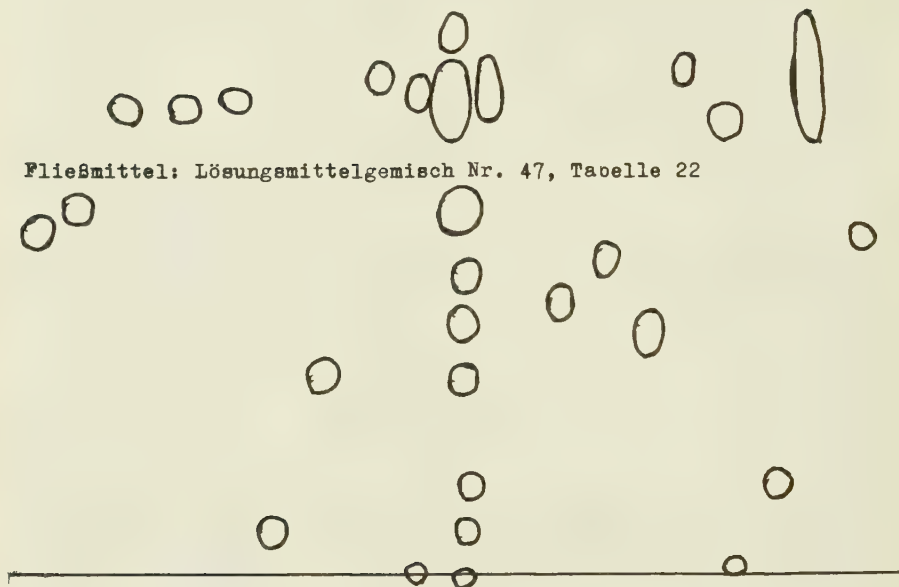


Abb. 25

Fließmittel: Lösungsmittelgemisch Nr. 26, Tabelle 22



(Die Weichmacher sind in der gleichen Reihenfolge aufgetragen wie bei Abb. 23 und 24)

Abb. 26

Die Anwendung verschiedener Trägersubstanzen. Ausser Kieselgel stehen für die Dünnschichtchromatographie noch Kieselgur, Aluminiumoxyd und Zellulose als Träger zur Verfügung. Aluminiumoxyd und Zellulosepulver sind ziemlich grobkörnig im Vergleich zu Kieselgel und Kieselgur, die ihrerseits schöne glatte gleichmäßige Schichten nach dem Aufstreichen auf die Glasplatten liefern.

Die Weichmacher wurden auf diesen drei Schichten und einer Schicht aus einer Mischung von gleichen Teilen Kieselgel und Aluminiumoxyd mit Aceton, Methanol, Methylenchlorid und Chloroform chromatographiert. Bei der Benutzung der Zellulose stellte sich der Nachteil heraus, daß sie - wie bei der Papierchromatographie - als organische Substanz mit einigen der sonst bewährten Sprühmittel selbst reagierte. Alle Weichmacher befanden sich bei der Anwendung einer Kieselgurschicht und des Lösungsmittelgemisches Nr.26 in der Nähe der Lösungsmittelfront.

Alle Schichten zeigten keine günstigeren Eigenschaften bei der Chromatographie der Weichmacher als die Kieselgelschicht.

Der Einfluß der Konzentration des Weichmachers auf die auf der Platte zurückgelegte Strecke. In einigen Versuchen war aufgefallen, daß der R_F -Wert offensichtlich von der Konzentration des Weichmachers abhängig war. Daher wurde das Dibutylphthalat in verschiedenen Konzentrationen chromatographiert und die vom Startpunkt zurückgelegte Strecke gemessen.

Tabelle 23:

Laufstrecke des Dibutylphthalats bei verschiedenen Konzentrationen

Menge in γ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Strecke in cm	2,85	3,00	3,00	3,05	3,10	3,05	2,95	2,95	3,00	3,05		
Menge in γ	11	12	13	14	15	16	17	18				
Strecke in cm	2,95	3,05	3,05	3,00	3,40	3,20	3,25	3,30				
Menge in γ	1	10	20	30	40	50	60	70	80			
Strecke in cm	3,45	3,50	3,75	3,65	3,75	3,85	3,90	4,00	4,00			
Menge in γ	1	10	50	100	1	10	50	100	1	10	50	100
Strecke in cm	3,05	3,10	3,55	3,70	3,20	3,15	3,40	3,40	3,10	3,20	3,40	3,50



Abb. 27

Photographie eines Dünnschichtchromatogramms im UV-Licht
(IMG Nr.26 Tab.22; die Substanzen sind in der gleichen
Reihenfolge aufgetragen wie bei Abb. 35 - 38)

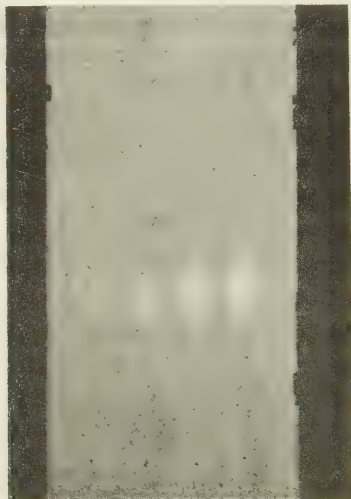


Abb. 28

Photographie eines Dünnschichtchromatogramms im UV-Licht
(Erläuterung im Text)

Wie die in Tabelle 23 zusammengestellten Werte von verschiedenen Chromatogrammen zeigen, nimmt die zurückgelegte Strecke mit steigender Konzentration zu. Auf der Photographie eines Chromatogramms (Abb.28), bei dem von links nach rechts jeweils 1, 10, 50 und 100 γ Dibutylphthalat aufgetragen worden sind, ist dieser Zusammenhang deutlich zu sehen. Allerdings sind diese Abweichungen so gering, daß sie in mittleren Konzentrationen, wenn etwa 10 γ zur Anwendung gelangen, nicht ins Gewicht fallen.

Festlegung einer Bezugsgröße zur Bestimmung der relativen Laufstrecke der Weichmacher. Von den einzelnen Weichmachern sollten die R_F -Werte bestimmt werden. Zur Beurteilung der Werte wurde der Einfachheit halber die durchschnittliche Abweichung (Fehler) der Einzelwerte f_d und die durchschnittliche Abweichung (Fehler) des Mittelwertes F_D herangezogen, auch wenn die Wahrscheinlichkeit hierbei nur 58 % betrug (10). Es wurden 17 verschiedene Chromatogramme wahllos aus 80 Chromatogrammen herausgegriffen und die R_F -Werte berechnet und verglichen. Zum Teil handelte es sich um Platten (1 - 8), die nach dem Erhitzen vor dem Chromatographieren an der Luft, zum anderen Teil um solche, die im Exsikkator i.V. über Kieselgel erkalten gelassen wurden.

Die R_F -Werte der einzelnen Weichmacher - in der Tabelle 40 im Anhang zusammengestellt - sind starken Schwankungen unterworfen, die, besonders bei den Weichmachern mit kurzer Laufstrecke, durch die Ungenauigkeit beim Messen der zurückgelegten Strecke zusätzlich nachteilig beeinflußt werden. Da aber die Weichmacher bei den einzelnen Chromatogrammen in ihren Laufstrecken sich untereinander weniger zu unterscheiden scheinen, ist (A) einmal auf die Laufstrecke des Acetyl-tri-(2äthylhexyl)-citrats und einmal auf die Laufstrecke (D) des Diocetyl adipats bezogen und die entsprechenden R_A - und R_D -Werte berechnet worden. Sie sind in den Tabellen 41 und 42 im Anhang zusammengestellt.

Auch hier sind die Werte noch starken Schwankungen unterworfen, allerdings verglichen mit den R_F -Werten sind sie nicht mehr so groß. Die durchschnittliche Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert ist fast um die Hälfte niedriger.

Beim Chromatographieren fiel nun auf, daß die Laufstrecken und dadurch der Trenneffekt beim gleichen Lösungsmittelgemisch nicht immer genügend groß waren, selbst wenn die Lösungsmittelfront

die 10 cm-Marke erreicht hatte. Nun wäre es sehr einfach, immer den gleichen Trenneffekt zu erzielen, wenn man den Bezugsweichmacher bis zu einer gewissen möglichst immer gleichen Entfernung vom Startpunkt laufen lassen würde. Da dies aber wegen der Unsichtbarkeit der Weichmacher bei normalem Licht nicht geht, wurde der gelbe Farbstoff (p-Dimethylaminoazobenzol, Buttergelb) aus dem der Streichapparat von Desaga beigegebenen Testgemisch benutzt.

Der gelbe Farbstoff besitzt eine etwa mittlere Laufstrecke, ist gut sichtbar und müsste sich nur noch beim Chromatographieren möglichst ebenso verhalten wie die Weichmacher. Die errechneten R_G -Werte bei denselben Chromatogrammen, die bei der Berechnung der R_F -, R_A - und R_D -Werte herangezogen worden waren, sind in Tabelle 43 im Anhang zusammengestellt. Die Schwankungen der einzelnen R_G -Werte sind immer noch ziemlich groß, fast in der gleichen Größenordnung wie die der R_A - und der R_D -Werte und niedriger als die der R_F -Werte, wie die Übersicht der Tabelle 24 über die verschiedenen Mittelwerte, die durchschnittlichen und relativen Abweichungen zeigt. Der gelbe Farbstoff kann demnach auch als Bezugssubstanz gelten.

Soll nun ein unbekannter Weichmacher identifiziert werden, so wird es schwierig sein, an Hand der R_G -Werte festzustellen, welche Substanzen für seine nähere Charakterisierung in Frage kommen. Ausserdem scheint es entsprechend der Möglichkeiten der Dünnschichtchromatographie der Weichmacher besser zu sein, statt engumgrenzter, genau definierter R_G -Werte, R_G -Wertgrenzen anzugeben. Daher wurden in einer graphischen Darstellung (Abb.28) die R_G -Mittelwerte der einzelnen Weichmacher und die durchschnittlichen Abweichungen der Einzelmessungen eingetragen, so daß sofort alle mehr oder weniger in Frage kommenden Substanzen erfasst werden können.

Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die R_G -Werte.

Die Platten wurden anfangs nach dem halbstündigen Erhitzen an der Luft erkalten gelassen und dann benutzt. Nun machte sich in der Nähe der Lösungsmittelfront eine mehr oder weniger breite Zone (von einigen mm bis zu 2 cm) bemerkbar, die eventuell von aufgenommener und vom Lösungsmittelgemisch mitgeführter Luftfeuchtigkeit stammen konnte. Um den Einfluß der Behandlung der Platten nach der Trocknung im Trockenschrank zu klären, wurden folgende

Tabelle 24:

WM	R _P -Werte				R _A -Werte			
	$\bar{u}$	f_d	Abw. %	F_d	$\bar{u}$	f_d	Abw. %	F_d
BP	0,408	0,071	17	$\pm 0,017$	0,704	0,044	6	$\pm 0,011$
BiP	0,420	0,073	17	18	0,727	0,036	5	9
OP	0,629	0,080	13	19	1,100	0,068	6	17
NP	0,604	0,083	14	20	1,054	0,055	5	13
DP	0,646	0,077	12	19	1,131	0,070	6	17
MGP	0,035	0,011	30	3	0,064	0,021	33	8
BGP	0,100	0,022	22	5	0,171	0,025	15	6
OA	0,502	0,084	17	20	0,870	0,029	3	7
NA	0,477	0,089	19	22	0,826	0,035	4	9
PS	0,750	0,067	9	16	1,326	0,119	9	23
PC	0,025	0,012	49	3	0,030	0,007	25	2
KP	0,301	0,057	19	14	0,521	0,035	7	9
TOP	0,154	0,037	24	9	0,266	0,035	13	8
BC	0,112	0,026	23	6	0,191	0,029	15	7
OC	0,576	0,071	14	17	1,000			
BO	0,476	0,073	15	18	0,790	0,031	4	8
GA	0,058	0,014	24	3	0,101	0,017	17	4
CP	0,841	0,057	7	14	1,497	0,172	12	42
durchschnittliche Abw. 19 %					11 %			
WM	R _D -Werte				R _G -Werte			
	$\bar{u}$	f_d	Abw. %	F_d	$\bar{u}$	f_d	Abw. %	F_d
BP	0,809	0,034	4	$\pm 0,008$	0,697	0,058	8	$\pm 0,014$
BiP	0,835	0,033	4	8	0,718	0,061	8	15
OP	1,267	0,080	6	19	1,084	0,031	3	8
NP	1,213	0,063	5	15	1,040	0,046	4	11
DP	1,304	0,081	6	20	1,113	0,039	4	10
MGP	0,074	0,025	34	6	0,062	0,019	30	5
BGP	0,198	0,030	15	7	0,173	0,031	18	8
OA	1,000			-	0,862	0,069	8	17
NA	0,947	0,021	2	5	0,814	0,075	9	18
PS	1,530	0,155	10	38	1,302	0,060	5	15
PC	0,035	0,007	23	2	0,030	0,008	28	2
KP	0,598	0,036	6	9	0,516	0,057	11	14
TOP	0,304	0,036	12	9	0,263	0,046	17	11
BC	0,222	0,035	16	9	0,191	0,036	18	9
OC	1,152	0,038	3	9	0,990	0,074	7	18
BO	0,906	0,042	5	10	0,801	0,062	8	15
GA	0,116	0,020	17	5	0,100	0,019	19	5
CP	1,727	0,222	13	54	1,467	0,091	6	22
durchschnittliche Abw. 11 %					12 %			

R_G-Wertgrenzen einiger Weichmacher

Chlorparaffin 40%
 Paraffinsulfonsäurekresyl(phenyl)ester
 Didecylphthalat
 Dioctylphthalat
 Dinonylphthalat
 Acetyl-tri(2-Äthylhexyl)-citrat
 Dioctyladipat
 Dinonyladipat
 Thiodibuttersäureacetyltester
 Di-i-butylphthalat
 Dibutylphthalat
 Trikresylphosphat
 Trioctylphosphat
 Tributylcitrat
 Butylglykolphthalat
 Glycerintriazetat
 Dimethylglykolphthalat
 Trichloräthylphosphat
 Polyadipat

Abb. 28

0 0,5 1,0 1,5 R_G

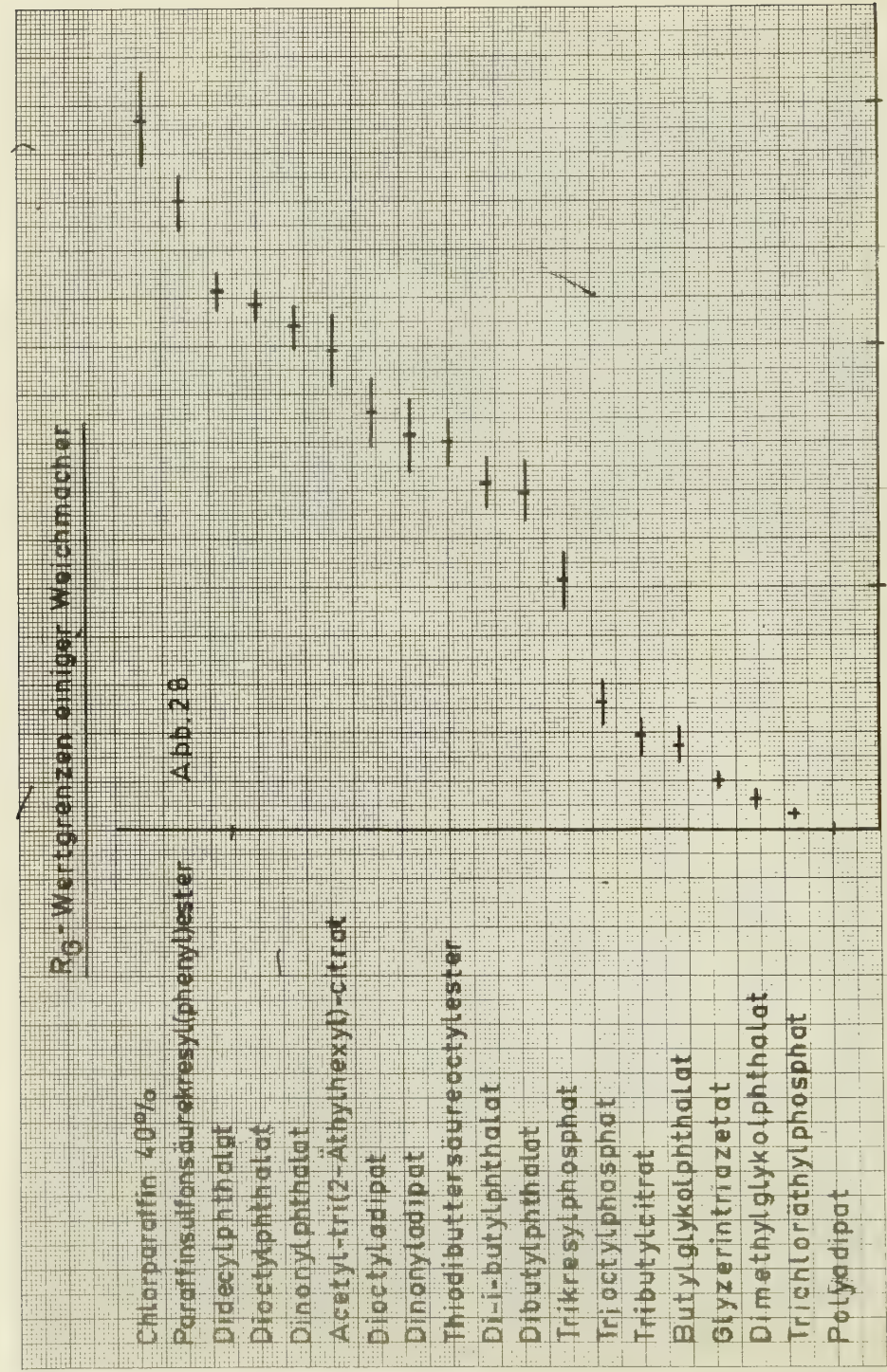


Tabelle 25:

R_G -Werte nach verschiedener Behandlung der Platten nach der Trocknung

WM	1. Platte			2. Platte			3. Platte			4. Platte				
	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A		
BP	0,735	0,038		0,779	0,082	+	0,705	0,008		0,797	0,100	+		
BiP	0,745	27		0,797	79	+	0,725	7		0,824	106	+		
OP	1,102	18		1,149	65	+	1,039	45	+	1,141	57	+		
NP	1,068	28		1,110	70	+	0,981	59	+	1,125	85	+		
DP	1,128	15		1,149	36		1,031	82	+	1,175	62	+		
MGP	0,060	1		0,056	6		0,026	36	+	0,059	3			
BGP	0,162	11		0,296	123	+	0,128	45	+	0,193	20			
OA	0,846	16		0,908	46		0,782	80	+	1,009	147	+		
NA	0,804	10		0,853	39		0,724	90	+	0,940	126	+		
PS	1,315	13		1,259	53		1,115	187	+	1,380	78	+		
PC	0,043	13	+	0,019	11	+	0,019	11	+	0,017	13	+		
TOP	0,548	32		0,556	40		0,474	42		0,622	106	+		
KP	0,299	36		0,306	43		0,218	45		0,336	73	+		
BC	0,214	23		0,195	4		0,154	37	+	0,216	25			
OC	0,966	24		1,038	48		0,871	119	+	1,100	110	+		
BO	0,778	23		0,796	5		0,705	96	+	0,865	64	+		
GA	0,137	37	+	0,139	39	+	0,083	17		0,118	18			
CP	1,470	3		1,500	33		1,205	262	+	1,490	23	+		
			2				7				13			14
Bemerkung: bezieht sich auf $\bar{u}$ der Tabelle 24														

Versuche gemacht. Eine Platte wurde längere Zeit an der Luft - der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt - erkalten gelassen, eine andere nach einem Aufenthalt an der Luft von 20 Min. für 50 Min. in einer mit Lösungsmittelgemisch Nr.26 gesättigten Atmosphäre, eine 3. Platte 20 Min. an der Luft und eine 4. Platte sofort für 30 Min. in eine mit Lösungsmittelgemisch Nr.26 gesättigte Kammer gebracht. Danach wurde chromatographiert.

Der Vergleich der Häufigkeit der Überschreitung der R_G -Wertgrenzen (Tab.25) zeigt, daß die Platte, die längere Zeit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, ein günstigeres Ergebnis aufzuweisen hat als die übrigen Platten.

Durch die Einbringung in die mit Lösungsmittelgemisch Nr.26 gesättigte Atmosphäre konnte die beschriebene breite Zone nicht beseitigt werden. Sie kann demnach nicht allein durch die Feuchtigkeit der Luft bedingt sein. Nach D.BRAUN (185) soll sich die Entmischung der Bestandteile des Lösungsmittelgemisches nachteilig auswirken. In der Tat besitzen reine Lösungsmittel selten eine solche Zone, die, wenn sie einmal auftritt, wesentlich kleiner (etwa 2 mm) ist als die oben beschriebene.

Es ist nicht möglich, Platten längere Zeit (Stunden, Tage) an der Luft stehend aufzubewahren, ohne daß ihre chromatographischen Eigenschaften leiden. Dagegen ist eine nicht allzu lange Aufbewahrung in einem mit Kieselgel beschickten Exsikkator unter Anwendung eines Vakuums möglich. Der Unterschied der R_G -Werte und die Verschiedenheit der R_G -Mittelwerte wurden am Vergleich von 8 Platten, die an der Luft mindestens eine halbe Stunde vor dem Chromatographieren (nach dem Erhitzen) und von 9 Platten, die längere Zeit im Exsikkator i.V. vor dem Chromatographieren aufbewahrt worden waren, festgestellt. Die Mittelwerte, die durchschnittliche Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert und ihre relative Abweichung wurden beim Dimethylglykolphthalat, beim Dibutyl- und Dioctylphthalat und dem Trikresylphosphat verglichen.

Die Streuung ist bei den Platten, die an der Luft erkalten gelassen worden sind (s.Tabelle 26) etwas kleiner als bei den Platten, die im Exsikkator gelagert worden sind (s.Tabelle 27). Allerdings ist dieser Unterschied nicht so groß, wie es die Werte beim Dimethylglykolphthalat erscheinen lassen.

In Tabelle 28 sind in der Spalte 1 die Mittelwerte der R_G -Werte der Weichmacher zusammengestellt, wie sie bei den Chromatogrammen erhalten werden, die vor dem Chromatographieren an der Luft abkühlten. Beim Vergleich mit den Mittelwerten aus Spalte 2, in der die R_G -Mittelwerte der im Exsikkator gelagerten Platten stehen, sind viele Werte in Spalte 1 ein wenig niedriger und nur wenige etwas erhöht; bei einigen ist praktisch kein Unterschied vorhanden. Aber alle Differenzen sind nicht schwerwiegend. Es ist also ohne weiteres möglich, beide Arten der Plattenvorbereitung anzuwenden; wenn man frisch hergestellte Platten zur Verfügung hat, kann man sie, ohne die länger dauernde umständliche Art

Tabelle 26:

R_G-Werte einiger Weichmacher von Platten, die an der Luft erkalten gelassen wurden.

WM	BP		OP		MGP		KP	
	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n
	0,785	0,051	1,135	0,034	0,054	0,002	0,631	0,106
	735	1	102	1	60	8	548	23
	764	30	072	30	86	34	600	75
	735	1	060	41	60	8	523	2
	716	18	134	33	45	7	455	70
	792	58	174	73	49	3	556	31
	639	95	090	11	38	14	414	111
	705	29	039	62	26	26	474	51
Sa.	5,871	0,373	8,805	0,285	0,418	0,102	4,201	0,469
$\bar{u}$	0,734		1,101		0,052		0,525	
f_d	0,047		0,035		0,013		0,059	
Abw.	6 %		3 %		24 %		11 %	

Tabelle 27:

R_G-Werte einiger Weichmacher von Platten, die im Exsikkator gelagert wurden.

WM	BP		OP		MGP		KP	
	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n
	0,546	0,118	1,081	0,013	0,025	0,046	0,421	0,087
	533	131	0,971	97	95	24	385	123
	634	30	1,097	11	69	2	495	13
	763	99	101	33	76	5	644	136
	688	24	062	6	64	7	536	28
	696	32	080	12	101	50	505	3
	645	19	010	58	103	52	495	13
	731	67	080	12	48	53	540	32
	737	73	152	84	56	15	551	43
Sa.	5,973	0,593	9,616	0,326	0,637	0,224	4,572	0,478
$\bar{u}$	0,664		1,068		0,071		0,508	
f_d	0,066		0,036		0,025		0,053	
Abw.	10 %		3 %		35 %		10 %	

Tabelle 28:

Vergleich der R_G -Mittelwerte mit und ohne Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Platten.

WM	1	2
BP	0,734	0,664
BiP	0,750	0,690
OP	1,101	1,068
NP	1,070	1,012
DP	1,128	1,100
MGP	0,052	0,071
BGP	0,174	0,172
OA	0,899	0,829
NA	0,850	0,770
PS	1,286	1,316
PC	0,032	0,027
TOP	0,525	0,508
KP	0,288	0,241
BC	0,189	0,193
OC	0,998	0,982
BO	0,794	0,810
GA	0,107	0,094
CP	1,430	1,499

der Kühlung im Exsikkator i.V. anzuwenden, nach einer mindestens halbstündigen Kühlzeit sofort benutzen.

Der Einfluß des Alters des Lösungsmittelgemischs auf die R_A -Werte.

Das Lösungsmittelgemisch wurde meist eine halbe bis eine Stunde vor Beginn der Chromatographie in die möglichst dicht schließenden Kammern eingefüllt. Nun war zu klären, von wann an und wie lange eine Füllung der Trennkammer zur Chromatographie brauchbar ist. Es wurden Chromatogramme berücksichtigt, die sofort nach dem Einfüllen des Lösungsmittelgemischs und dem Befeuchten der zur Kammerübersättigung eingelegten Filtrierpapierbögen, nach 15, 30, 60, 120 und 240 Min. und nach 24 Std. chromatographiert worden waren.

Aus den relativen Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert (s.Tab.29) bei den einzelnen Chromatogrammen ist zu ersehen, daß sie bei den sofort und den nach 24 Std. hergestellten am größten sind. In einem Zeitraum von 15 Min.

bis 4 Std. sind die Bedingungen, denen die Chromatogramme unterworfen sind, etwa gleich, vorausgesetzt, daß die Trennkammern mit einem möglichst dicht schließenden Deckel versehen sind.

Möglichkeiten der öfteren Benutzung des gleichen Lösungsmittelgemischs. Neben dem Alter des Lösungsmittelgemischs interessiert die Frage, ob ein Lösungsmittelgemisch nacheinander für mehrere Chromatogramme benutzt werden kann. Die bei der 1. bis 3. Benutzung erhaltenen R_D -Werte, ihre Abweichung vom Mittelwert und die Anzahl der Überschreitungen der R_D -Wertgrenzen sind in der Tabelle 30 zusammengestellt. Während beim 1.Gebrauch im großen und ganzen die Anzahl der Überschreitungen gering ist, steigt sie nach dem 2. und

Tabelle 29:

Einfluß der Lagerungszeit des LMG auf den R_A -Wert.

Lagerung des LMG		1 Minute			15 Minuten			30 Minuten		
WM	$\bar{u}$	u	ϵ_n	Abw. %	u	ϵ_n	Abw. %	u	ϵ_n	Abw. %
BP	0,704	0,787	0,083	11	0,712	0,008	1	0,755	0,051	7
BiP	0,727	0,787	0,060	8	0,735	0,008	1	0,780	0,053	7
OP	1,100	1,265	0,165	13	1,105	0,005	0	1,245	0,145	12
NP	1,054	1,191	0,137	11	1,060	0,006	1	1,171	0,117	10
DP	1,131	1,325	0,194	15	1,083	0,048	4	1,195	0,064	5
MGP	0,064	0,061	0,003	5	0,045	0,019	42	0,061	0,003	5
BGP	0,171	0,147	0,024	16	0,144	0,027	19	0,183	0,012	7
OA	0,870	0,912	0,043	5	0,841	0,029	3	0,854	0,016	2
NA	0,826	0,884	0,058	7	0,825	0,001	0	0,780	0,046	6
PS	1,326	1,735	0,409	24	1,207	0,119	10	1,440	0,114	8
PC	0,030	0,059	0,029	50	0,032	0,002	6	0,037	0,007	19
KP	0,521	0,500	0,021	4	0,455	0,066	14	0,500	0,021	4
TOP	0,266	0,294	0,028	10	0,265	0,001	0	0,317	0,051	16
BC	0,192	0,230	0,038	17	0,153	0,039	25	0,183	0,009	5
OC	1,000	1,000			1,000			1,000		
BO	0,790				0,819	0,029	4	0,830	0,040	5
GA	0,101	0,147	0,046	31	0,099	0,002	2	0,134	0,033	25
CP	1,497	2,205	0,708	32	1,365	0,132	10	1,792	0,295	16
Durchschnittliche Abw. 16%					8%			9%		

Lagerung des LMG		30 Minuten			60 Minuten			60 Minuten		
WM	$\bar{u}$	u	ϵ_n	Abw. %	u	ϵ_n	Abw. %	u	ϵ_n	Abw. %
BP	0,704	0,725	0,021	3	0,726	0,022	3	0,809	0,105	13
BiP	0,727	0,748	0,021	3	0,767	0,040	5	0,832	0,105	13
OP	1,100	1,052	0,048	5	1,212	0,112	9	1,190	0,090	8
NP	1,054	1,038	0,016	2	1,130	0,076	7	1,125	0,071	6
DP	1,131	1,069	0,062	6	1,210	0,079	7	1,185	0,054	5
MGP	0,064	0,053	0,011	21	0,041	0,023	56	0,029	0,035	120
BGP	0,171	0,176	0,005	3	0,141	0,030	21	0,147	0,024	16
OA	0,870	0,915	0,045	5	0,869	0,019	2	0,890	0,020	2
NA	0,826	0,855	0,029	3	0,799	0,027	3	0,832	0,006	1
PS	1,326	1,251	0,075	6	1,393	0,067	5	1,280	0,046	4
PC	0,030				0,030	0	0	0,022	0,008	36
KP	0,521	0,565	0,044	8	0,404	0,117	29	0,544	0,023	4
TOP	0,266	0,305	0,039	13				0,250	0,016	6
BC	0,192	0,199	0,007	4	0,152	0,040	26	0,177	0,015	8
OC	1,000	1,000			1,000			1,000		
BO	0,790	0,786	0,004	1	0,767	0,023	3	0,809	0,019	2
GA	0,101	0,107	0,006	6	0,102	0,001	1	0,096	0,005	5
CP	1,497	1,350	0,147	11	1,720	0,223	13	1,382	0,115	8
Durchschnittliche Abw. 6%					12%			15%		

Fortsetzung Tabelle 29:

Lag.	1 Stunde			2 Stunden			4 Stunden			4 Stunden		
WM	u	ϵ_n	Abw %	u	ϵ_n	Abw %	u	ϵ_n	Abw %	u	ϵ_n	Abw %
BP	0,761	0,057	7	0,725	0,021	3	0,715	0,011	2	0,746	0,042	6
BiP	0,770	0,043	6	0,742	0,015	2	0,735	0,008	1	0,768	0,041	5
OP	1,141	0,041	4	1,050	0,050	5	1,165	0,065	6	1,150	0,050	4
NP	1,105	0,051	5	1,025	0,029	3	1,129	0,075	7	1,112	0,058	5
DP	1,165	0,034	3	1,059	0,072	7	1,165	0,034	3	1,180	0,049	4
MGP	0,062	0,002	3	0,050	0,014	28	0,046	0,018	39	0,045	0,019	42
BGP	0,168	0,003	2	0,183	0,012	7	0,137	0,034	25	0,164	0,007	2
OA	0,875	0,005	6	0,900	0,030	3	0,900	0,030	3	0,872	0,002	0
NA	0,832	0,006	7	0,842	0,016	2	0,862	0,036	4	0,828	0,002	0
PS	1,362	0,036	3	1,200	0,126	10	1,330	0,004	0	1,342	0,016	1
PC	0,044	0,014	32	0,033	0,003	9	0,028	0,002	7	0,030	0	0
KP	0,566	0,045	8	0,584	0,063	11	0,477	0,044	9	0,485	0,036	7
TOP	0,310	0,044	14	0,325	0,059	18	0,266	0	0	0,269	0,003	1
BC	0,225	0,033	15	0,225	0,033	15	0,193	0,001	1	0,157	0,035	2
OC	1,000			1,000			1,000			1,000		
BO	0,805	0,015	2	0,792	0,002	0	0,780	0,010	1	0,784	0,006	8
GA	0,142	0,041	29	0,108	0,007	6	0,101	0	0	0,105	0,004	4
CP	1,521	0,024	2	1,375	0,122	9	1,550	0,053	3	1,509	0,012	8
durchschnittliche Abw.	9%			8%			7%			6%		

Lag.	24 Stunden											
WM	u	ϵ_n	Abw %	u	ϵ_n	Abw %	u	ϵ_n	Abw %			
BP	0,711	0,007	1	0,680	0,024	4	0,725	0,021	3			
BiP	0,750	0,023	3	0,697	0,030	4	0,715	0,012	2			
OP	1,279	0,179	14	1,189	0,089	7	1,129	0,029	3			
NP	1,262	0,208	16	1,102	0,058	5	1,079	0,025	2			
DP	1,290	0,159	12	1,161	0,030	3	1,155	0,024	2			
MGP	0,053	0,011	21	0,047	0,017	36	0,043	0,021	49			
BGP	0,132	0,039	30	0,132	0,039	30	0,138	0,033	24			
OA	0,840	0,030	4	0,840	0,030	4	0,861	0,009	1			
NA	0,736	0,090	12	0,755	0,071	9	0,810	0,016	2			
PS	1,738	0,412	24									
PC	0,026	0,004	15	0,019	0,011	58	0,017	0,013	76			
KP	0,448	0,073	16	0,481	0,040	8	0,449	0,072	16			
TOP	0,237	0,029	13	0,245	0,021	9	0,259	0,007	3			
BC	0,132	0,060	45	0,151	0,041	27	0,129	0,063	49			
OC	1,000			1,000			1,000					
BO	0,657	0,133	20	0,717	0,073	10	0,750	0,040	5			
GA	0,079	0,022	28	0,095	0,006	6	0,103	0,002	2			
CP	2,205	0,708	32	1,820	0,323	18	1,671	0,174	10			
durchschnittliche Abw.	18%			15%			16%					

3. Gebrauch stark an. Es ist also nicht ratsam, das Lösungsmittel noch einmal zu verwenden. Dies ist auch leicht aus der Tatsache zu erklären, daß der Gehalt an leichtflüchtigen Substanzen beim Öffnen der Kammer zum jeweiligen Beginn und Ende des Chromatographierens unkontrollierbar verändert wird.

Tabelle 30:

Einfluß der öfteren Benutzung des LMG auf den R_D -Wert

1. Benutzung des Lösungsmittelgemisches											
WM	$\bar{u}$	u	ξ_n	A	u	ξ_n	A	u	ξ_n	A	
BP	0,809	0,851	0,042	+	0,869	0,060	+	0,765	0,044	+	
BiP	0,835	0,851	0,016		0,879	0,044		0,793	0,042	+	
OP	1,267	1,221	0,046		1,303	0,036		1,305	0,038		
NP	1,213	1,185	0,028		1,262	0,049		1,261	0,048		
DP	1,304	1,241	0,063		1,332	0,028		1,351	0,047		
MGP	0,074	0,056	0,018	+	0,071	0,003	+	0,045	0,029	+	
BGP	0,198	0,204	0,006		0,194	0,004		0,162	0,036	+	
OA	1,000	1,000			1,000			1,000			
NA	0,947	0,925	0,022		0,950	0,003		0,955	0,008		
PS	1,530	1,389	0,141		1,555	0,025		1,585	0,055		
PC	0,035	0,046	0,011	+	0,051	0,016	+			+	
KP	0,598	0,649	0,051		0,646	0,048		0,495	0,103		
TOP	0,304	0,380	0,076		0,354	0,050		0,261	0,043		
BC	0,222	0,204	0,018		0,253	0,031		0,189	0,033		
OC	1,152	1,202	0,050		1,141	0,011		1,162	0,010		
BO	0,906	0,925	0,019	+	0,920	0,014	+	0,910	0,004		
GA	0,116	0,112	0,004		0,164	0,048		0,099	0,017		
CP	1,727	1,575	0,152		1,739	0,012		1,885	0,158		
				6					6	6	

Fortsetzung Tabelle 30:

1. Benützung				2. Benützung des Lösungsmittelgemisches								
WM	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A
BP	0,766	0,043	+	0,840	0,031		0,793	0,016		0,804	0,005	
BiP	0,840	0,005		0,793	0,042	+	0,572	0,022		0,857	0,022	
OP	1,189	0,078		1,222	0,045		1,111	0,156	+	1,382	0,115	+
NP	1,152	0,061		1,170	0,043		1,081	0,132	+	1,321	0,108	+
DP	1,189	0,115	+	1,212	0,092	+	1,148	0,156	+	1,401	0,097	+
MGP	0,071	0,003		0,064	0,010		0,089	0,015		0,063	0,011	
BGP	0,214	0,016		0,202	0,004		0,247	0,049	+	0,152	0,046	+
OA	1,000			1,000			1,000			1,000		
NA	0,955	0,008		0,958	0,011		0,978	0,031	+	0,946	0,001	
PS	1,349	0,181	+	1,469	0,061		1,333	0,197	+	1,708	0,198	+
PC				0,043	0,008	+	0,044	0,009	+	0,045	0,010	+
KP	0,595	0		0,606	0,008		0,623	0,025		0,518	0,080	+
TOP	0,295	0,009		0,351	0,047	+	0,415	0,111	+	0,259	0,045	+
BC	0,268	0,046	+	0,234	0,012		0,267	0,045	+	0,161	0,062	+
OC	1,160	0,008		1,128	0,024		1,119	0,033		1,035	0,117	+
BO	0,893	0,013		0,958	0,052	+	0,919	0,013		0,785	0,121	+
GA	0,107	0,009		0,128	0,012		0,148	0,032	+	0,080	0,036	+
CP	1,455	0,272	+	1,680	0,047		1,415	0,312	+	1,965	0,238	+
5				5			11			13		

2. Benützung				3. Benützung des Lösungsmittelgemisches							
WM	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A	u	ϵ_n	A		
BP	0,745	0,064	+	0,834	0,025		0,875	0,066	+		
BiP	0,785	0,050	+	0,873	0,038	+	0,861	0,026			
OP	1,275	0,008		1,190	0,157	+	1,472	0,205	+		
NP	1,205	0,008		1,150	0,063		1,375	0,162	+		
DP	1,205	0,099	+	1,190	0,114	+	1,489	0,185	+		
MGP	0,082	0,008		0,055	0,019		0,055	0,019			
BGP	0,163	0,035	+	0,167	0,031	+	0,153	0,045	+		
OA	1,000			1,000			1,000				
NA	0,929	0,018		0,920	0,027	+	0,944	0,003	+		
PS	1,531	0,001		1,302	0,228	+	1,929	0,389			
PC	0,020	0,015	+	0,040	0,005		0,028	0,007			
KP	0,561	0,037	+	0,595	0,003		0,527	0,071	+		
TOP	0,255	0,049	+	0,342	0,038	+	0,292	0,012			
BC	0,204	0,018		0,183	0,039	+	0,153	0,069	+		
OC	1,172	0,020									
BO				0,882	0,024		0,861	0,045	+		
GA	0,102	0,014		0,087	0,029	+	0,125	0,009			
CP	1,693	0,034		1,413	0,314	+	2,440	0,713	+		
7				10			10				

Versuche mit kleinen Platten.

Neben den großen 20 x 20 cm Platten können zur Dünnschichtchromatographie auch kleine Platten der Größe 5 x 20 cm benutzt werden. Mit ihnen kann man in 1000 ml-Weithalsflaschen chromatographieren. Dadurch wird weniger Lösungsmittelgemisch benötigt und die Flaschen lassen sich durch einen Schraubdeckelverschluß sehr dicht verschließen. Allerdings lassen sich auf den Platten jeweils nur bis zu 4 Substanzen auftragen. Die R_G -Werte von Dibutyl- und Dinonylphthalat, Dioctyladipat und Thiodibuttersäureoctylester sind in einer größeren Versuchsreihe bestimmt und die Abweichungen vom Mittelwert errechnet worden (Tabelle 31).

Tabelle 31:

R_G -Werte einiger Weichmacher bei Benutzung kleiner Platten

WM	BP		OA		BO		NP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,662	0,042	0,840	0,002	0,738	0,006	1,050	0,036
	746	42	881	42	763	19	148	62
	700	4	833	6	717	27	102	16
	672	32	793	46	755	11	096	10
	667	37	754	85	649	95	009	77
	712	8	871	32			111	25
			871	32			083	3
	712	8	864	25	746	2		
			761	78	761	17		
	702	2	870	31	763	19		
	689	15	803	36	688	56		
	645	59	806	33	790	46		
	703	1	892	53	757	13		
	721	17	869	30				
			902	63	787	43		
	700	4	685	154				
	759	55	845	6	776	32		
	776	72	966	127	737	7		
	702	2	842	3	737	7		
Sa.	11,268	0,400	15,948	0,883	11,164	0,400	7,599	0,229
$\bar{u}$	0,704		0,839		0,744		1,086	
f_d	0,025		0,046		0,027		0,033	
Abw.	4%		6%		4%		3%	
F_D	$\pm 0,006$		$\pm 0,010$		$\pm 0,007$		$\pm 0,012$	

Vergleicht man die durchschnittliche Abweichung des Mittelwertes mit der bei den großen Platten erreichten (Tabelle 24), so ist sie beim Dibutylphthalat von $\pm 0,014$ auf $\pm 0,006$, beim Dioctyladi-
pat von $\pm 0,017$ auf $\pm 0,010$ und beim Thiodibutyrat von $\pm 0,015$ auf
 $\pm 0,007$ gesunken, während sie beim Dinonylphthalat von $\pm 0,011$
auf $\pm 0,012$ gestiegen ist (nur 7 Einzelwerte). Dies bedeutet, daß
die Genauigkeit bei den kleinen Platten etwas größer sein kann
als auf den großen, was verständlich erscheint, da bei den großen
Platten die Lösungsmittelfront meist weder ganz wagrecht gewesen
ist, noch eine Gerade bildete. Die Lösungsmittelfront war trotz
Kammerübersättigung unregelmäßig leicht gewellt. Diese Effekte
wurden bei den kleinen Platten sehr selten beobachtet. Ein Ver-
gleich der Abweichung des kleinsten und größten Wertes vom je-
weiligen Mittelwert zeigt die kleine Variationsbreite der Ab-
weichungen bei den kleinen Platten (Tabelle 32).

Tabelle 32:

Variationsbreite der R_G -Werte bei einigen
Weichmachern

Abweichung des kleinsten und größten Wertes vom Mittelwert bei kleinen Platten	BP	OA	BO	NP	
	-0,059	-0,154	-0,095	-0,077	
	+0,055	+0,127	+0,046	+0,062	
Variationsbreite	0,114	0,281	0,141	0,139	
=====					
Abweichung des kleinsten und größten Wertes vom Mittelwert bei großen Platten	BP	OA	BO	NP	
	-0,164	-0,196	-0,206	-0,106	
	+0,095	+0,115	+0,189	+0,112	
Variationsbreite	0,259	0,311	0,395	0,218	

Eine Zusammenstellung von auf kleinen Platten erhaltenen R_G -Werten und deren Mittelwerten zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 33:

R_G - Einzel- und Mittelwerte der Weichmacher bei kleinen Platten

WM	BiP	OP	DP	MGP	BGP	NA	PS	
	0,758	1,113	1,111	0,051	0,172	0,784	1,438	
	0,750	1,073	1,091	0,042	0,211	0,867	1,307	
	0,745	1,116						
		1,095	1,143	0,061	0,194	0,807	1,358	
Sa.	2,253	4,397	3,345	0,154	0,577	2,458	4,103	
$\bar{u}$	0,751	1,099	1,115	0,051	0,192	0,819	1,368	
=====								
WM	PC	KP	TOP	BC	OC	GA	CP	
	0,031	0,542	0,228	0,174	1,065	0,109	1,560	
		0,563	0,291	0,253	1,034	0,124	1,522	
	0,036	0,514	0,274	0,230	1,042	0,120	1,612	
					0,973			
Sa.	0,067	1,619	0,793	0,657	4,114	0,353	4,694	
$\bar{u}$	0,034	0,540	0,264	0,219	1,029	0,118	1,565	

Diese Mittelwerte können zwar erhöht sein, liegen aber durchaus im Bereich der bei den großen Platten angegebenen R_G -Wertgrenzen (Abb.28). Die R_G -Werte bei den kleinen Platten lassen durchschnittlich eine geringere Abweichung vom Mittelwert erwarten.

Der Anwendung der kleinen Platten steht erstens die kleine Arbeitsfläche - so daß nicht genügend Substanzen unter gleichen Bedingungen verglichen werden können - und zweitens der ungeheuer hohe Prozentsatz an Ausschuß beim Streichen der Platten im Wege. Meist erhält man Platten, deren Beschichtung etwa in der Mitte eine Unregelmäßigkeit enthält, die durch die unterschiedliche Dicke der Glasplatten zu den Nachbarplatten bedingt ist. Durch eine andere Art des Plattenstreichens kann diese Unregelmäßigkeit vermieden werden.

Die Anwendung der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie.
Das bei der Papierchromatographie oft gebräuchte zweidimensionale Verfahren kann auch bei der Dünnschichtchromatographie angewendet werden.

Dabei wird so verfahren, daß eine Mischung der Weichmacher in den beiden Richtungen und jeweils dieselbe Mischung in nur einer Richtung als Vergleich laufen gelassen wird. Die Mischung enthält alle Weichmacher zu gleichen Teilen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, so daß in $1\mu\text{l}$ jeweils 10 γ Weichmacher enthalten sind. Die angewandten Lösungsmittelkombinationen sind in Tabelle 34 aufgeführt.

Tabelle 34:

Lösungsmittelkombinationen für das zweidimensionale Verfahren

1.Richtung	2.Richtung
Lösungsmittelgemisch Nr.26	Hexan/Essigester 20%
"	Benzol
"	Toluol
"	Tetrachlorkohlenst. 50 Teile, Di- butyläther 42 Teile, Äther 8 Teile
Hexan/Essigester 20%	Benzol
"	Toluol
"	Lösungsmittelgemisch Nr.26
Benzol	Toluol
"	Lösungsmittelgemisch Nr.26
"	Hexan/Essigester 20%
Toluol	Hexan/Essigester 20%
Toluol / Äthylformamid 20%	Lösungsmittelgemisch Nr.26
Lösungsmittelgemisch Nr.26	Toluol / Essigester 20%
"	Toluol / Essigester 10%
"	Hexan / Essigester 30%

Bei der Auswertung dieser Chromatogramme macht sich die Streuung der Werte noch stärker bemerkbar, so daß es sehr schwierig sein wird, nach Trennung von Weichmachergemischen, die zu ihrer Identifizierung beim eindimensionalen Verfahren schon Schwierigkeiten bereiten, sicher die Bestandteile zu erkennen. Es hat praktisch nur dann einen Zweck, zweidimensional zu arbeiten, wenn störende Substanzen mit einem Lösungsmittel in der 1.Richtung so abgetrennt werden, daß sie entweder mit der Lösungsmittelfront wandern und die zu trennenden Substanzen am Startpunkt verbleiben,

oder umgekehrt diese störenden Substanzen am Startpunkt verbleiben. Die Überprüfung der Ergebnisse mit Testsubstanzen ist hier noch notwendiger als bei der eindimensionalen Chromatographie.

Die Anwendung des Stufenverfahrens.

Neben dem ein- und zweidimensionalen Verfahren wird das sogenannte Stufenverfahren in der Dünnschichtchromatographie verwendet. Hierbei wird mit einem 1. Fließmittel und nach dem Trocknen mit einem 2. Fließmittel chromatographiert. Die Versuche, deren Bedingungen in Tabelle 35 zusammengefasst sind, zeigen, daß das Stufenverfahren nur dann brauchbar erscheint, wenn durch zwei verschiedene Lösungsmittel Stoffgemische unterschiedlicher Verhaltensweise - ähnlich wie beim zweidimensionalen Arbeiten - gegenüber den Lösungsmitteln getrennt werden sollen. Da aber die Weichmacher fast alle ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen, auf Grund derer sie ja zum gleichen Zweck eingesetzt werden, sind insbesondere der Stufentechnik Grenzen gesetzt.

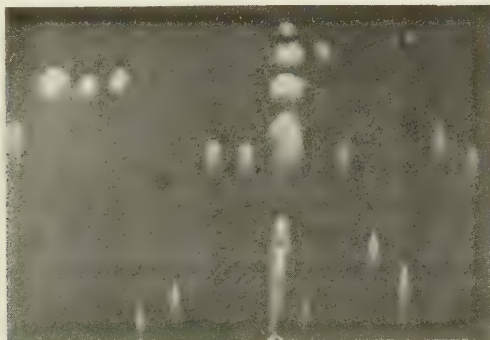


Abb. 30

Photographie eines Dünnschichtchromatogramms im UV-Licht bei der Anwendung des Stufenverfahrens (Fließmittel s. Tab. 35; die Reihenfolge der aufgetragenen Substanzen s. Abb. 23 - 26)

Photokopien von Dünnschichtchromatogrammen

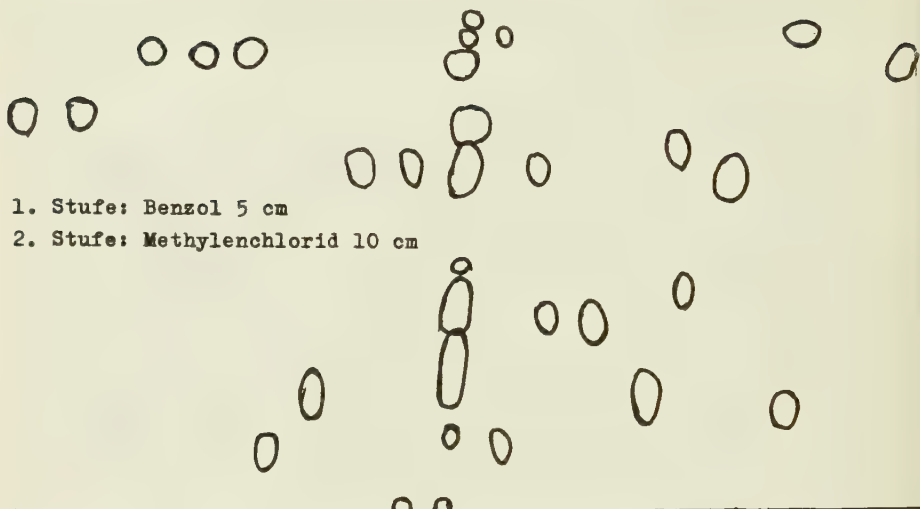
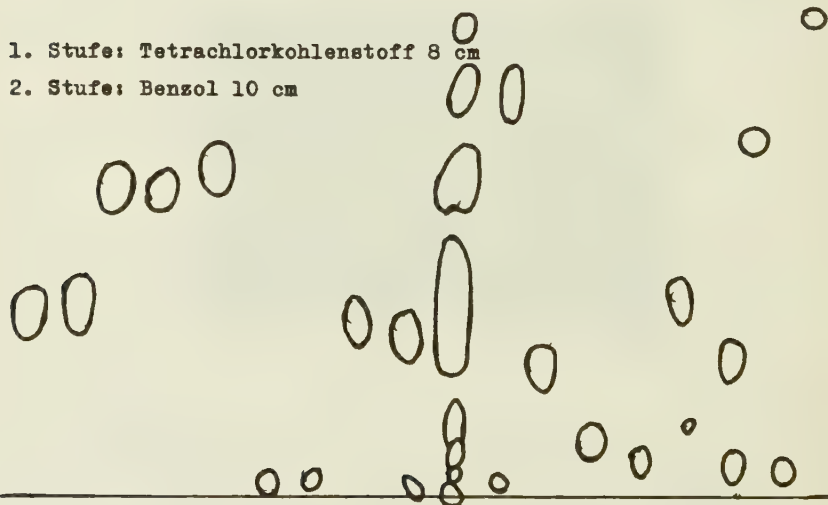


Abb. 31



(Die Weichmacher sind in der gleichen Reihenfolge
aufgetragen wie bei Abb. 23 und 24)

Abb. 32

Tabelle 35:

Fließmittelkombinationen für das Stufenverfahren

1. Fließmittel	Front bis	2. Fließmittel	Front bis	
Benzol	5 cm	Methylenchlorid	10 cm	Abb. 31
Methylenchlorid	5 cm	Benzol	10 cm	
Benzol	5 cm	Tetrachlor- kohlenstoff	10 cm	
Benzol	5 cm	Cyclohexan	10 cm	
Benzol	8 cm	Methylenchlorid	10 cm	Abb. 32
Benzol	10 cm	Methylenchlorid	12 cm	
Tetrachlor- kohlenstoff	8 cm	Benzol	10 cm	
Tetrachlor- kohlenstoff	8 cm	Methylenchlorid	10 cm	
Methylenchlorid	8 cm	Tetrachlor- kohlenstoff	10 cm	Abb. 30
Tetrachlorkoh- lenstoff + 5% Äther	3 cm	Tetrachlor- kohlenstoff	10 cm	
Methylenchlorid	3 cm	Benzol	10 cm	
Benzol	3 cm	Methylenchlorid	11 cm	
Benzol	10 cm	Methylenchlorid	11 cm	

Versuche mit dem Reaktionsverfahren.

Die Weichmacher verhalten sich chromatographisch so ähnlich, daß ein Verfahren gesucht wurde, das die am Startpunkt auf der Platte chemisch veränderten Weichmacher chromatographisch trennen kann und so ein zusätzliches Kriterium zu ihrer Identifizierung ergibt.

Die reinen Kalisalze der in Frage kommenden Säurekomponenten der Weichmacher ließen nach Vorversuchen brauchbare R_F -Wertunterschiede erwarten, so daß Versuche gemacht wurden, die Verseifung der Ester auf den Platten vorzunehmen. Zuerst wurden wässrige KOH-Lösungen mit einem Gehalt von 5 bis 10% benutzt. Es ist zwar gleich, welche Lösung zuerst aufgetragen wird, jedoch ist es praktischer, zuerst die Kalilauge und dann die Weichmacher aufzutragen. Neben der wässrigen Lösung kam auch noch eine glykolische Lauge zur Anwendung: 1 ml Äthylglykol wurde mit einigen Tropfen Wasser und zwei Plätzchen Kalilauge versetzt und vorsichtig erhitzt. Das Äthylglykol hat einen höheren Siedepunkt als Wasser

und erschien daher zur Verseifung geeigneter.

Die Weichmacher sind so schwer flüchtig, daß sie auf den Platten noch nachzuweisen waren, wenn sie auf 200°C, 250°C und sogar 300°C erhitzt wurden. Daher konnten sie nun auf den Platten jeweils mit und ohne alkalischen Zusatz erhitzt werden. Bei niedrigen Temperaturen wie 115°C und 160°C musste bis zu einer Std. erhitzt werden; bei 300°C war die Verseifung schon nach 5 Min. beendet, d.h. es wurde kein reiner Weichmacher mehr vom Startpunkt durch das Lösungsmittelgemisch Nr.26 wegeliuert. Die sehr hohe Temperatur ist allerdings ungünstig, denn die Platten müssen sehr vorsichtig abgekühlt werden, da sie sonst springen. Ausserdem wird bei den hohen Temperaturen wie 300°C das Glas von der Kalilauge angegriffen. Recht günstig war die Temperatur von 190°C, bei der eine Reaktionszeit von 15 - 30 Min. erforderlichlich war.

Zunächst wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln die reinen Reaktionsprodukte der Weichmacher chromatographiert. Mit Acetonitril und Aceton blieben alle Reaktionsprodukte am Startpunkt. Die gleiche Wirkung hatte i-Propanol, das den Paraffinsulfonsäureester bis zu 8 cm unter starker Schwanzbildung brachte. In der Höhe der Fließmittelfront befanden sich Phthalate, Adipate, Phosphate und Citrate bei der Anwendung von dest.Wasser, während die übrigen Reaktionsprodukte keine richtige Fleckenbildung zeigten. Bei Methanol als Fließmittel ergab sich folgendes: das Citrat war bei 3 cm, das Thiodibutyrat bei 4 cm, Phthalat und Adipat bei 5 cm, das Phosphat bei 7 - 8 cm und das Chlorparaffin bei 8 cm. Ausserdem wurden die in Tabelle 36 aufgeführten Lösungsmittelgemische bei der Chromatographie angewandt.

Wurden nun die Weichmacher auf der Platte verseift und dann chromatographiert, so konnten keine guten Trennungen trotz der Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel und -gemische erhalten werden. Es trat immer wieder Schwanzbildung auf, die nicht unterdrückt werden konnte. Dies wurde auf den zu großen Kalilaugeüberschuss zurückgeführt.

Tabelle 36:

Fließmittel für das Reaktionsverfahren

Methanol	45	40	35	40	40	45	45	45	30	40	40	20	30	10	30	30
Aceton	5	10	15	8	5				10			10	10	10		
i-Propanol				2	5			5				10		10		10
Wasser						5	5		10	10		30	20		30	10 10
Acetonitril												10				
Butanol																10

Da die Dosierung der Kalilauge schwierig war, wurde versucht, jeweils einen Tropfen Kalilauge auf einer Tüpfelplatte durch Ver-
rühren mit dem Weichmacher zu mischen und davon 2 - 5 μ l aufzu-
tragen. Es war dies eine Vereinfachung des Auftragens, aber es
lieferte keine R_F -Wertverbesserungen. Auch das Besprühen der
Startlinie vor oder nach dem Auftragen der Weichmacher mit einer
5 %igen Kalilauge führte zu keinem besseren Ergebnis. An sich
war erwartet worden, daß die Alkoholkomponenten - soweit sie
einen entsprechend niedrigen Siedepunkt haben - auf der Platte
bei 190°C soweit flüchtig seien, daß sie nicht mehr beim Chro-
matographieren stören würden. Dies schien nicht der Fall zu sein,
so daß hierdurch in Verbindung mit der durch den unvermeidlichen
Laugenüberschuß geförderten Schwanzbildung die Bestimmung und
Auswertung der R_F -Werte nicht zufriedenstellten.

Die Kalilauge als Reaktionspartner der Weichmacher ist nicht
flüchtig; deshalb wurde versucht, sie durch Äthanolamin, das einen
Siedepunkt um 170°C hat, zu ersetzen.

0,2 ml Weichmacher wurden mit 1 ml Äthanolamin solange in einem
Reagenzglas auf dem Ölbad bei 170°C erhitzt, bis Mischbarkeit
entstanden war, was nach etwa 30 Min. der Fall war. Nach dem Er-
kaltenlassen wurde etwas Wasser zugesetzt. Bei den Adipaten, dem
Dioctyl-, Dinonyl- und Didecylphthalat, dem Thiodibutytrat, dem
Trioctylphosphat und dem Acetyl-tri-(2äthylhexyl)citrat entstan-
den zwei Zonen: eine wasserlösliche und eine ätherlösliche.

Die wasserlösliche Phase bestand aus den Äthanolamiden der Weich-
machersäurekomponenten und aus unverbrauchtem Äthanolamin. Im
Äther lösten sich die freien Alkohole und evtl. nicht zersetzte
Weichmacher. Das Reaktionsgemisch der übrigen Phthalate, des Tri-
kresylphosphats, des Paraffinsulfonsäureesters, des Tributylci-

trats und des Glycerintriazetats veränderte sich durch Wasserzusatz nicht. Die Weichmacher waren vollständig vom Äthanolamin zersetzt worden und die hier gebildeten Alkohole waren wasserlöslich. Auch bei den vorher erwähnten Weichmachern war eine vollständige Zersetzung in Äthanolamid und Alkohol eingetreten, wie die Chromatographie der unzersetzten Weichmacher mit denen der mit Äthanolamin behandelten Weichmacher zeigten. Mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde eine dünn-schichtchromatographische Trennung der Äthanolamide und der im Äther gelösten Alkohole versucht. Dabei wurde festgestellt, daß sich im Äther erhebliche Mengen Äthanolamin lösen, die starke Störungen hervorrufen. Auch ein nochmaliges Ausschütteln der Ätherextrakte mit Wasser führte nicht zum Erfolg. Auch bei den Äthanolamiden machten sich die Äthanolamidreste unangenehm bemerkbar.

Nun wurde durch Erhitzen der Platten auf über 170°C versucht, das Äthanolamin zu entfernen, dann die verbliebenen Ätherlöslichen Bestandteile (evtl. Weichmacher aus ungenügender Zersetzung, Alkoholreste) durch Chromatographie mit Äther von den Äthanolamiden zu trennen und dann in der zweiten Dimension die Äthanolamide zu chromatographieren. Zu diesem Zweck wurden die Weichmacher zusammen mit der fünffachen Menge Äthanolamin aufgetragen und zur Verseifung 45 Min. auf 160°C erhitzt. Später wurde die Temperatur 10 Min. auf 180°C , dann 20 Min. auf 200°C und schließlich 30 Min. auf 210°C gebracht, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Das Äthanolamin und wahrscheinlich Zwischen- und Zersetzungsprodukte wurden durch diese Behandlung nicht entfernt, so daß auch dieses Reaktionsverfahren die Voraussetzungen nicht erfüllen konnte, die ihre sinnvolle Anwendung bei der zeitsparenden Dünn-schichtchromatographie gerechtfertigt hätten.

Die Anwendung der Ultraviolett-spektroskopie nach der dünn-schichtchromatographischen Auftrennung.

Fast alle Weichmacher werden durch die dünn-schichtchromatographische Auftrennung bei der Anwendung von bromierten mit fluoreszeinhaltigem Kieselgel beschichteten Platten nicht verändert. Das UV-Spektrum, das von dem aus dem Kieselgel eluierten Weichmacher erhalten wird, könnte möglicherweise dazu brauchbar sein, die auf chromatographischem Wege erhaltenen Ergebnisse, hauptsächlich bei Weichmachermischungen, zu ergänzen. Der folgende Versuch wurde da-

her ausgeführt.

Die Weichmacher wurden mit dem Lösungsmittelgemisch Nr.26 dünn-schichtchromatographisch getrennt. Dann wurden Dibutylphthalat und Dioctyladipat vorsichtig nach der Feststellung ihrer Lage im ultravioletten Licht von der Platte abgekratzt und mit Äther extrahiert. Das Gleiche geschah mit einer Kieselgelschicht, die keinen Weichmacher, dafür aber den bromierten Farbstoff (Eosin) enthielt. Der aus dem Ätherextrakt erhaltene Rückstand wurde jeweils in i-Octan gelöst und das Ultraviolettpektrum aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, daß der farblose Ätherextrakt aus der bromierten fluoreszeinhaltigen Kieselgelschicht nur sehr schwach die UV-Strahlen absorbierte. Die geringe Konzentration der Weichmacher dagegen machte ihre Identifizierung unmöglich. Das Dibutylphthalat hatte bei 224 nm ein Maximum von $E=0,519$ und bei 274 nm ein Maximum von $E=0,040$. Das die ultravioletten Strahlen schwächer absorbierende Adipat zeigte dagegen keine stärkere Absorption als die Lösung des Ätherextraktes aus der Kieselgelschicht.

Es dürfte möglich sein, chromatographierte Ester mit Hilfe des ultravioletten Spektrums näher zu charakterisieren, was bei Trennungen sehr vorteilhaft wäre, allerdings müsste dann für die hier vorliegenden Versuchsbedingungen eine solch hohe Konzentration an Weichmacher gewählt werden, die von der nur für geringe Mengen brauchbaren Dünnschichtchromatographie nicht bewältigt werden und säulenchromatographisch besser erfasst werden. Kamen doch bei der Dünnschichtchromatographie 10 γ Substanz zur Anwendung, während bei der Ultraviolettpektroskopie 5 mg (=5000 γ) bei einer 0,1%igen Lösung einer Substanz gebraucht wurden.

Vergleich mit den Arbeiten von PEEREBOOM und BRAUN.

Die während der Ausführung dieser hier beschriebenen Versuche bekanntgewordenen Arbeiten von J.W.Copius PEEREBOOM (184) und D.BRAUN (185) bestätigen im großen und ganzen die hier gemachten Erfahrungen. Die von diesen Autoren beschriebenen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische wurden auch bei den hier berücksichtigten Weichmachern zur Chromatographie benutzt. Die Abb. 33 zeigt die unterschiedlichen Trenneffekte bei der Mischung aller Weichmacher, die bei den von J.W.C.PEEREBOOM und von uns benutzten

(Fließmittel - von links nach rechts - wie bei Abb.38,
Abb.37, Abb.35, Abb.36)

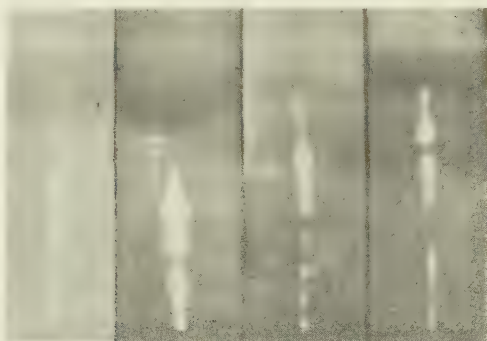


Abb. 33

Photographie von 4 Dünnschichtchromatogrammen auf kleine Platten
im UV-Licht

Lösungsmittelgemischen erreicht werden. Die Chromatogramme
(Abb.34 - 38), bei denen die gleiche Reihenfolge der Weichmacher
wie unten angegeben eingehalten ist, zeigen das trotz der Verschie-
denheit der Elutionsmittel grundsätzlich gleichartige Verhalten

Fließmittel: Methylenchlorid nach Braun

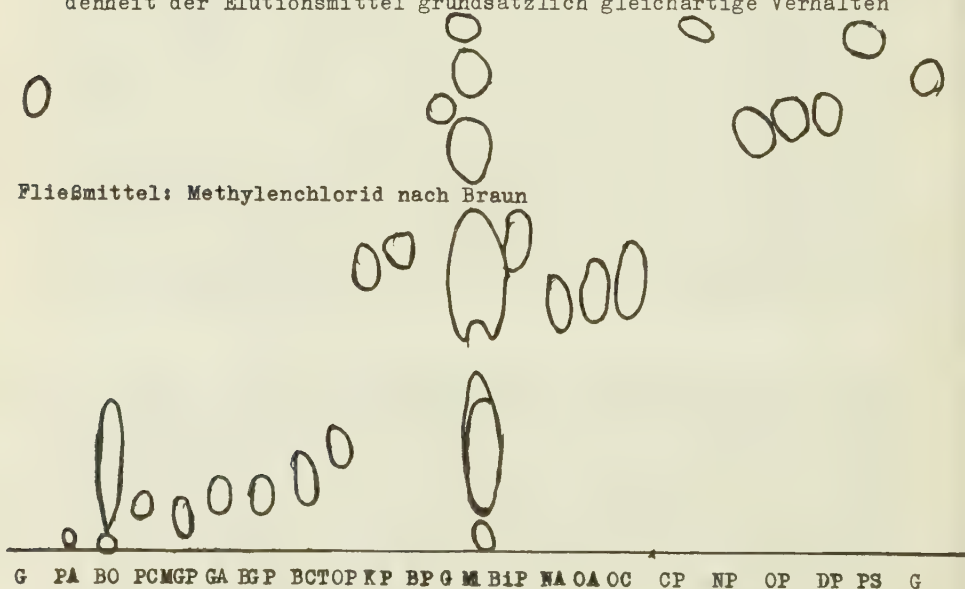


Abb.34

Photokopie eines Dünnschichtchromatogramms

Photokopien von Dünnschichtchromatogrammen

Fließmittel: Dibutyläther / Hexan 20 % nach PEEREBOOM

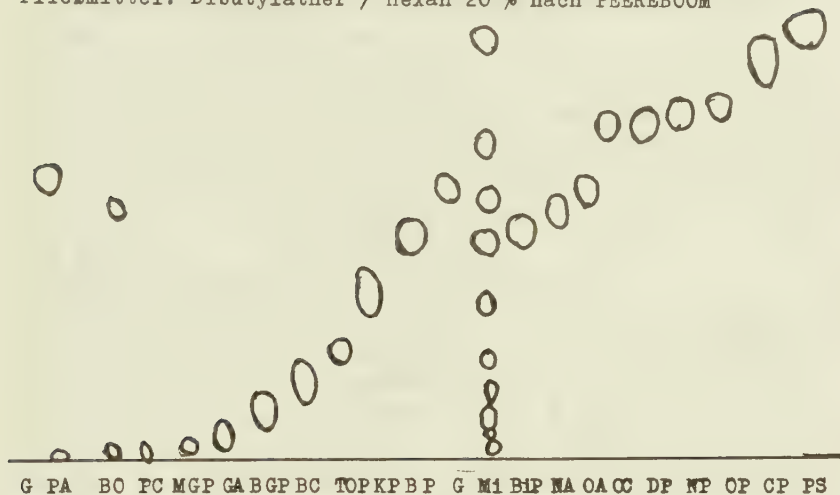


Abb. 35

Fließmittel: Benzol / Essigester 5 % nach PEEREBOOM

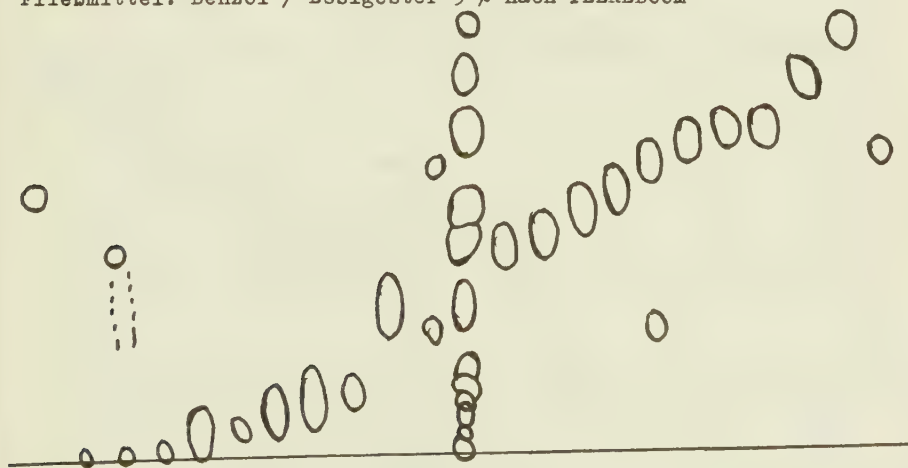


Abb. 36

(Die Weichmacher sind in der gleichen Reihenfolge aufgetragen wie bei Abb. 35)

Photokopien von Dünnschichtchromatogrammen

Fließmittel: 1-Octan / Essigester 10 % nach PEEREBOOM



Abb. 37

Fließmittel: Lösungsmittelgemisch Nr. 26, Tabelle 22

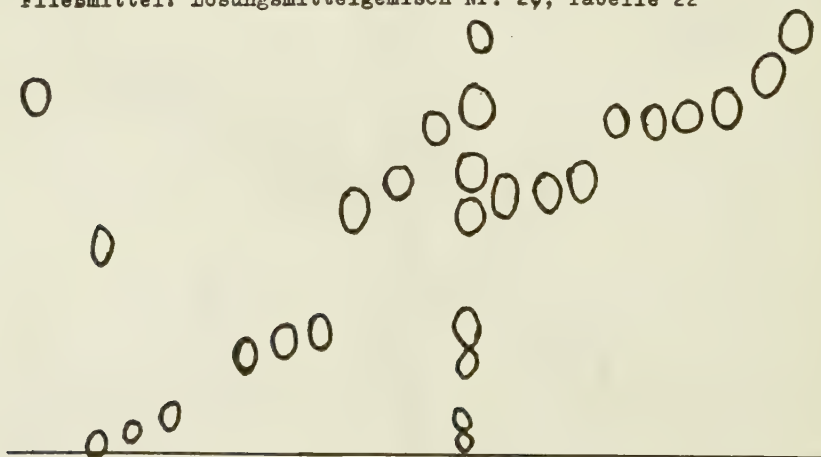


Abb. 38

(Die Weichmacher sind in der gleichen Reihenfolge aufgetragen wie bei Abb. 35)

der einzelnen Weichmacher, so daß die Identifizierung der mit Lösungsmittelgemisch Nr.26 nicht trennbaren Substanzen: Dioctyl- und Dinonyladipat, Dioctyl-, Dinonyl- und Didecylphthalat auch nicht mit Hilfe der anderen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische erreicht werden kann.

Es muß ganz besonders betont werden, daß die R_F - bzw. R_G -Werte allein bei der Dünnschichtchromatographie keine sichere Identifizierung der Weichmacher gestatten. Neben der Verwendung von mit chromatographierten Testweichmachern sind zusätzliche Reaktionen auf chemische oder physikalische Eigenschaften der Weichmacher unerlässlich.

Die Identifizierung unbekannter Weichmacher.

Verschiedene Weichmacher, die zur Weichmachung von PVC-Schläuchen verwendet worden waren, wurden dünnschichtchromatographisch bestimmt. Dazu wurde aus einem etwa 1 cm breiten Stück Schlauch mit Äther der Weichmacher extrahiert und ein kleiner Teil des vom Äther befreiten Extraktes zur Dünnschichtchromatographie benutzt. Es blieb noch genügend Substanz zur Bestimmung des Brechungsindex übrig. Die erhaltenen R_G -Werte sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Tabelle 37:

R_G -Werte unbekannter Weichmacher

WM	1	2	3	4	5
	1,307	1,148	0,913	0,000	1,073
	1,358	1,102	0,847		1,116
	1,438	1,111	0,811		1,095
Sa.:	4,103	3,361	2,571		3,284
$\bar{u}$	1,368	1,120	0,857	0,000	1,095

WM	6	7	8	9	10
	1,091	1,091	1,043	0,974	0,404
	0,857	1,143	1,042	0,974	0,388
	0,898	1,102	0,973	0,973	0,379
Sa.:	2,846	3,336	3,058	2,921	1,171
$\bar{u}$	0,949	1,112	1,019	0,974	0,390

Weichmacher 1 kann ein Paraffinsulfonsäureester oder ein Chlorparaffin sein. Der Fleck auf dem Chromatogramm war im sichtbaren Licht nicht gelb, was in Verbindung mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4943$ für den Paraffinsulfonsäureester spricht.

Weichmacher 2 kann entweder ein Octyl-, Nonyl- oder Decylphthalat sein. Nur mit Hilfe des Brechungsindex (1,4867) lässt sich keine Entscheidung zwischen diesen 3 Substanzen treffen.

Weichmacher 3 kann ein Nonyl- oder Octyladipat oder ein Thiodibuttersäuredioctylester. Letzterer scheidet aus, da der sonst am Startpunkt zurückbleibende gelbe Fleck fehlt. Die Refraktion von 1,4499 lässt hier keine sichere Aussage zu, um welches Adipat es sich handelt.

Weichmacher 4: Hierbei handelt es sich um einen polymeren Weichmacher, z.B. Polyadipat.

Weichmacher 5: Neben den Phthalaten (s. Weichmacher 2) kommt hier das Acetyltriocetylcitrat in Frage. Die Refraktion von 1,4850 schliesst zwar das Citrat aus, aber um welches Phthalat es sich handelt, kann nicht entschieden werden. Der Brechungsindex bei

Weichmacher 6 beträgt 1,4490, so daß das Dioctyladipat in Frage kommt. Das Citrat scheidet dadurch aus.

Genau wie bei Weichmacher 5 ist bei Weichmacher 7 keine Entscheidung zwischen den Phthalaten möglich. Die Refraktion beträgt 1,4820.

Bei Weichmacher 8 kommt nur das Acetyltriocetylcitrat in Frage, da $n_D^{20} = 1,4539$ beträgt.

Der Brechungsindex von 1,4831 schliesst zwar das Citrat bei Weichmacher 9 aus, aber auch hier kann nur die Aussage gemacht werden, daß es sich um einen Phthalsäureester mit C_8-C_{10} -Alkoholen handeln muß.

Die auf Grund der Refraktion von 1,5078 bei Weichmacher 10 vermutete Anwesenheit von Dimethylglykolphthalat oder einem Chlorparaffin kann durch den R_G -Wert nicht bestätigt werden. Es muß sich um eine nicht erfasste Substanz handeln. (Die mit größerer Extraktmenge durchgeführten Reaktionen zeigten, daß es sich um Diphenyloctylphosphat handeln musste.)

Alle auf Grund der R_G -Werte und des Brechungsindex gemachten Angaben konnten auf anderem Wege bestätigt werden.

Die kritischen Gemische der Phthalate und der Adipate können mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, wie spezielle Versuche mit diesen Substanzen unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel und -Gemische eindeutig zeigten, nicht getrennt werden. In diesen Fällen gibt auch die Bestimmung des Brechungsindex keinen Anhaltspunkt. Andere chemische oder physikalische Maßnahmen müssten ergriffen werden, falls es überhaupt notwendig erscheint, zu ergründen, welcher der fraglichen Alkohole als Komponente in dem betreffenden Weichmacher vorkommt.

Die Dünnschichtchromatographie ist ein wichtiges, schnell arbeitendes und wenig Substanz verbrauchendes Hilfsmittel zur Identifizierung von Weichmachern, das die Richtung angibt, die für weitere analytische Maßnahmen eingeschlagen werden muß. Mit ihr läßt sich sofort erkennen, ob der Ätherextrakt, der von einem Kunststoff gewonnen wurde, aus einem Gemisch verschiedener Substanzen (Weichmacher) besteht oder nicht. Da die hochmolekularen Stoffe beim Chromatographieren am Startpunkt bleiben, so stört evtl. mitgelöster Kunststoff nicht.

III. Z U S A M M E N F A S S U N G

Zusammenfassend sind folgende Ergebnisse festzuhalten:

1. In Testlösungen wurde der mit 1,67 % dem Lack für Konservendosen zugesetzte Weichmacher Äthylanilinphosphat quantitativ erfasst. Dazu wurde der Phosphorgehalt der Testlösungen bestimmt und daraus der Äthylanilingehalt berechnet. Dieser Berechnung lag zugrunde, daß sich das Äthylanilinphosphat leicht in Äthylanilin und Phosphat, z.B. bei der Einwirkung von Wärme, zersetzt und das Äthylanilinphosphat einen Gehalt von 15 % Phosphor hatte ($F = 6,667 P$). Der errechnete Äthylanilingehalt der Testlösungen von 0,1 ppm dürfte zu hoch sein, da das Äthylanilin ($KP:204^{\circ}C$) beim Einbrennen des Lackes bei $200^{\circ}C$ flüchtig ist.

2. Die Ultraviolettpektren einzelner Weichmacher wurden aufgenommen. Verschiedene Gruppen wie z.B. Ester mit organischer Säurekomponente, Ester mit anorganischer Säurekomponente, Chlorparaffin und Polyadipat konnten unterschieden werden, aber nicht immer die einzelnen Substanzen dieser Gruppen, z.B. bei den Estern mit acyclischer Säurekomponente die Adipate von den Citraten oder dem Azetat oder dem Thiodibutyrat. Das UV-Spektrum der Weichmacher war wenig abhängig von ihrer Konzentration oder der Polarität des Lösungsmittels. Eine Ausnahme bildeten das Trikresylphosphat und das Thiodibutyrat. Für die Phthalate und die Ester mit acyclischer Säurekomponente wurde neben dem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ ein Quotient E_1/E_2 zur Unterscheidung dieser beiden Gruppen herangezogen.

3. Auch von Weichmacher gemischten wurden die UV-Spektren aufgenommen. Die Lösungen enthielten zwei Komponenten mit stark verschiedenen Spektren und ihre Konzentration wurde so gewählt, daß die Absorption der Bandenmaxima bei beiden in der gleichen Größenordnung lag. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen war die Auftrennung und Bestimmung der Einzelkomponenten nicht möglich.

4. Versuche mit Sprühmitteln für die Dünnschichtchromatographie ergaben, daß sich noch 1 μ g Weichmacher sichtbar machen ließen.

5. Für die eindimensionale Dünnschichtchromatographie wurde ein Fließmittelgemisch aus 25 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 15 Teilen Benzol, 7 Teilen Cyclohexan und 3 Teilen Äther ermittelt, mit dem eine Trennung von Weichmachern erreicht wurde. Als Träger bewährte sich Kieselgel(G) am besten. Es wurde festgestellt, daß die Laufstrecke der Weichmacher von ihrer Konzentration im Be-

reich von etwa 10% nicht beeinflusst wurde. Als Bezugsgröße eignete sich der R_F -Wert weniger als die R_A -, R_D - oder R_G -Werte. Als Bezugssubstanzen wurden Acetyltriocetylcitrat (A), Dioctyladipat (D) und der gelbe Farbstoff p-Dimethylaminoazobenzol (G) herangezogen. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den R_G -Wert nicht nennenswert ist. Befindet sich das Lösungsmittelgemisch nicht lange genug (bis zu 15 Min.) oder zu lange (über 4 Std.) im Chromatographiegefäß oder wird es mehrmals hintereinander benutzt, so lassen sich die Werte nicht mehr so gut reproduzieren.

Die Anwendung von Methylenchlorid (nach BRAUN) und den Lösungsmittelgemischen nach PEEREBOOM bei der Dünnschichtchromatographie zeigte vergleichbare Ergebnisse. Insbesondere die Identifizierung der schwierig zu trennenden Phthalate bzw. Adipate konnte auch mit diesen Fließmitteln nicht erreicht werden.

6. Bei kleinen Platten (5 x 20 cm) war die Variationsbreite der Abweichungen vom Mittelwert geringer als bei den großen Platten (20 x 20 cm).

7. Mit der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie und der Stufentechnik konnte bei der benutzten Versuchsanordnung keine bessere Auftrennung der Weichmacher erreicht werden.

8. Es wurde versucht, die Weichmacher auf den Platten am Startpunkt mit NaOH ¹⁾ oder Äthanolamin chemisch zu verändern und die Spaltprodukte dünn-schichtchromatographisch zu trennen. Diese Versuche verliefen negativ.

9. Obwohl die Anwendung der UV-Spektroskopie nach der dünn-schichtchromatographischen Auftrennung grundsätzlich möglich sein müßte, konnte dies mit dem PMQII und Makroküvetten nicht erreicht werden, da die bei der Dünnschichtchromatographie anfallenden Weichmachermengen zu gering waren.

10. Unbekannte Weichmacher wurde durch Ätherextraktion isoliert und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie und des Brechungsindex zu charakterisieren versucht.

¹⁾ = KOH

IV. A N H A N G

Erläuterung häufig benutzter Abkürzungen.

BGP	=	Dibutylglykolphthalat	
BiP	=	Di-isobutylphthalat	
BO	=	Thiodibuttersäureoctylester	
BP	=	Dibutylphthalat	
CP	=	Chlorparaffin (40 % Chlor)	
DP	=	Didecylphthalat	
G	=	gelber Farbstoff (Dimethylazobenzol)	/amino
GA	=	Glyzerintriazetat	
KP	=	Trikresylphosphat	
LM	=	Lösungsmittel	
IMG	=	Lösungsmittelgemisch als Fließmittel	
Meth.	=	Methanol	
MGP	=	Dimethylglykolphthalat	
Mi	=	Mischung aller Weichmacher	
Mi _n	=	Mischkurve (n = 1 - 4)	
NA	=	Dinonyladipat	
NP	=	Dinonylphthalat	
OA	=	Dioctyladipat	
OC	=	Acetyltriocetylцитrat	
OP	=	Dioctylphthalat	PA = Polyadipat
PC	=	Phosphorsäureester des Chloräthanolis	
PS	=	Paraffinsulfonsäureester	
TOP	=	Triocetylphosphat	
VP	=	Vorlauffettalkoholphthalat	
WM	=	Weichmacher	
R _A	=	Retentionsfaktor bezogen auf die Laufstrecke von OC	
R _D	=	" " " " " " OA	
R _G	=	" " " " " " G	
A	=	Anzahl der Überschreitungen der R _G -(R _D -)Wertgrenzen	
Abw	=	$\frac{f_d}{\bar{u}}$ relative Abweichung der Einzelwerte u von $\bar{u}$	
Σ_n	=	u _n - $\bar{u}$ Abweichung (Fehler) der Einzelwerte, scheinbarer Fehler	

$f_d = \frac{\sum \varepsilon_n}{n}$ durchschnittliche Abweichung (Fehler)
der Einzelwerte u

$F_d = \frac{\sum \varepsilon_d}{\sqrt{n}}$ durchschnittliche Abweichung (Fehler)
des Mittelwertes $\bar{u}$

n = Anzahl der Werte u

Sa. = Summe der Einzelwerte $\sum u_n$ bzw. der
Abweichungen $\sum \varepsilon_n$

u = Einzelwert

$\bar{u} = \frac{\sum u_n}{n}$ Mittelwert

Abbildungen der Ultraviolettpektren der Weichmacher

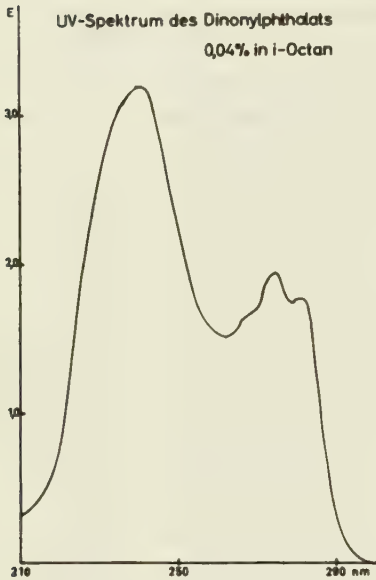


Abb. 39

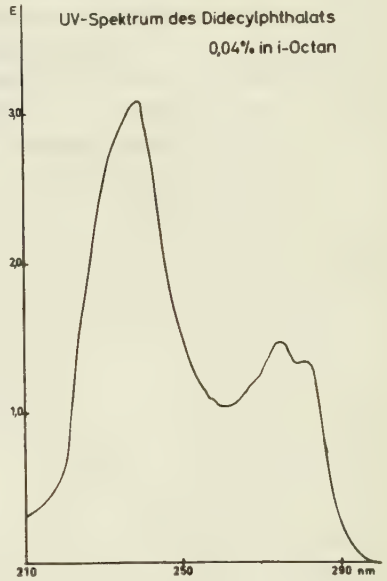


Abb. 40

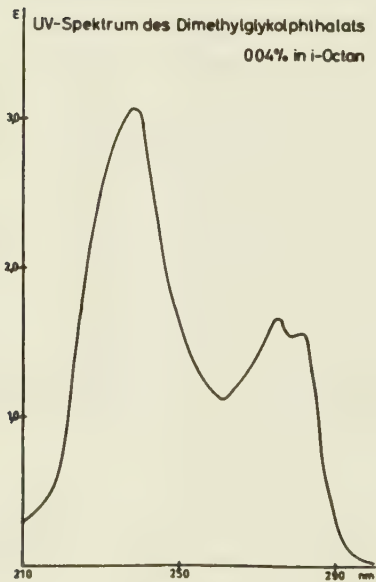


Abb. 41

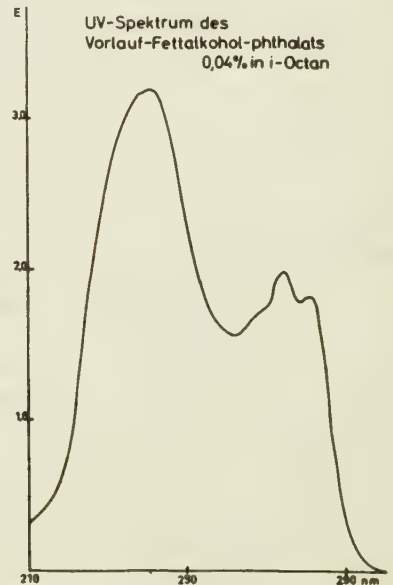


Abb. 42

Abbildungen der Ultravioletspektren der Weichmacher

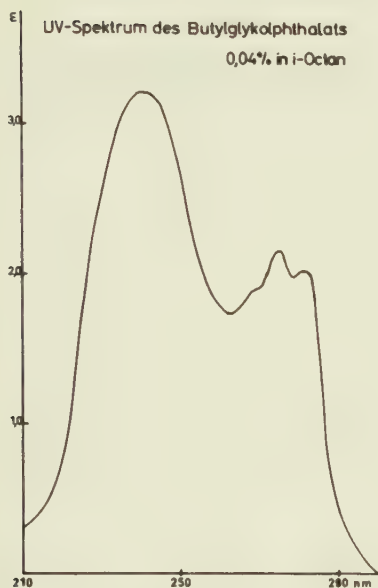


Abb. 43

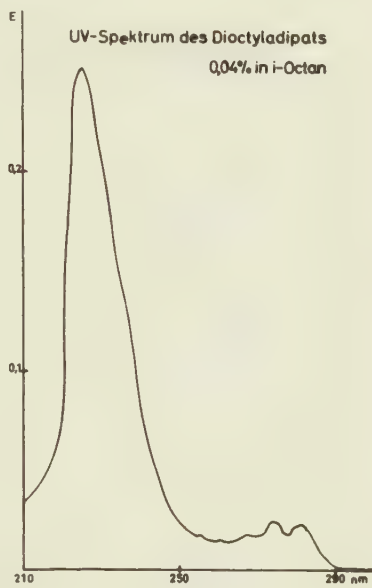


Abb. 44

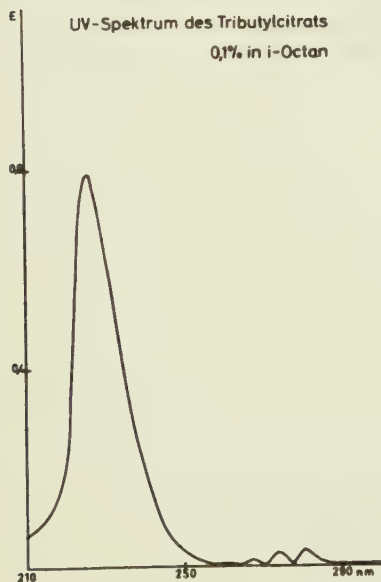


Abb. 45

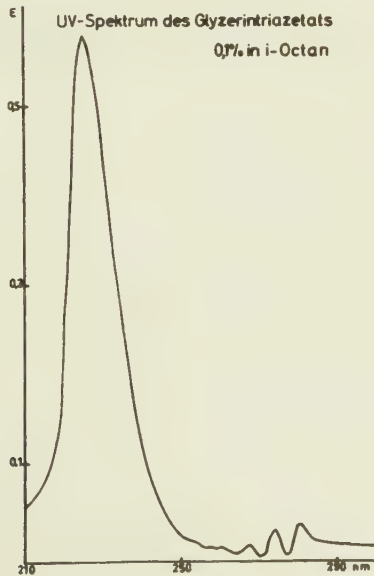


Abb. 46

Ultravioletspektren des Dibutylphthalats in verschiedenen Lösungsmitteln

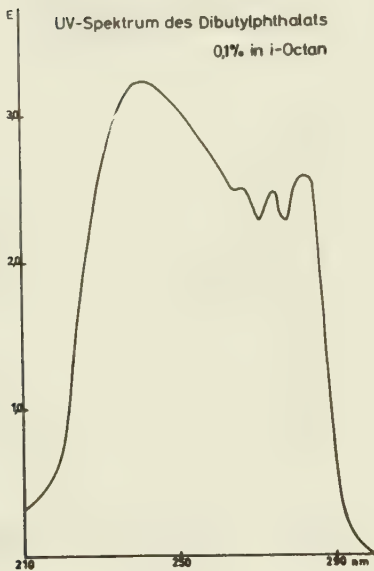


Abb. 47

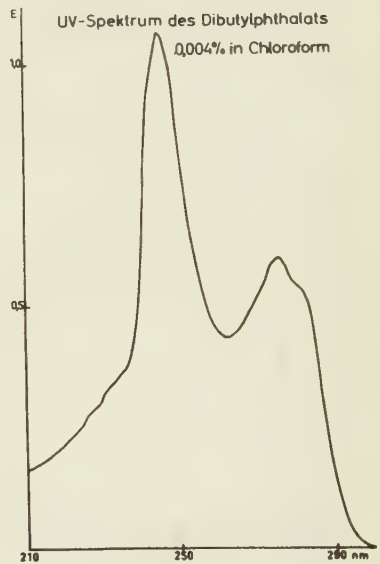


Abb. 48

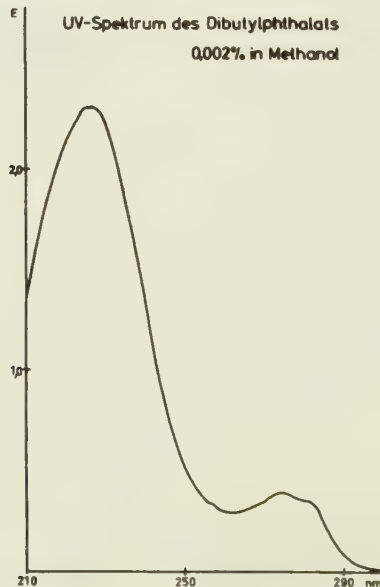


Abb. 49

Ultravioletspektren des Thiodibuttersäureesters in verschiedenen Lösungsmitteln

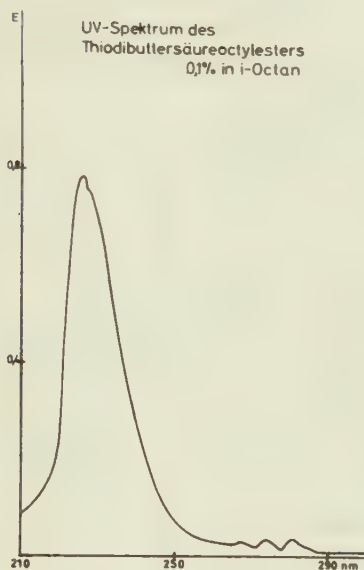


Abb. 50

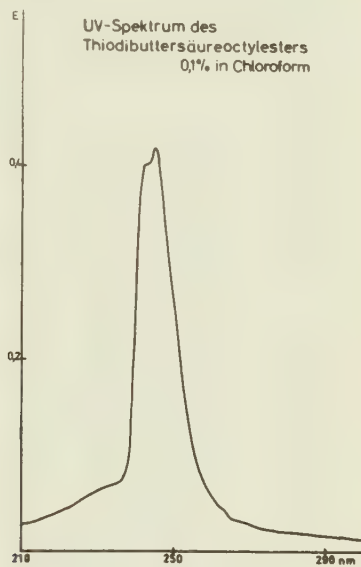


Abb. 51

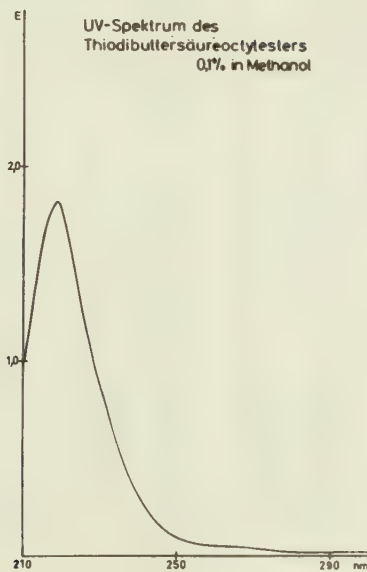


Abb. 52

Tabelle 38:

Ultravioletspektren der Weichmacher

WM	BiP	OA	OA	NA	NA	PC	TOP	BO	VP	Mi.3
Konz.	0,1 %	0,1 %	0,2 %	0,1 %	0,8 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,04 %	
IM	iOct.	iOct.	iOct.	iOct.	iOct.	Meth.	Meth.	iOct.	iOct.	iOct.
nm	Extinktionswerte									
210	0,325	0,072	0,140	0,069	0,251	0,084	0,062	0,094	0,166	0,185
215	445	175	207	160	350	73	57	142	240	266
220	760	255	429	253	629	44	54	335	475	511
1	916	344		340		40	54			
2	1,123	447	740	444	976	34		590	775	835
3	349	541	924	535	1,180	30	53			
4	542	600	1,104	591	400	25	53	840	1,140	1,220
25	788	624	244	614	599	22	54	900	266	396
6	981	0,635	344	0,621	782	21	54	0,920	374	549
7	2,160	619	395	609	949	20	54	915	439	660
8	319	599	1,416	586	2,100	18	55	880	466	730
9	452	575	409	564	228	18	54	860	1,486	790
230	580	546	371	535	340	17		820	471	1,800
1	691	513	311	503	438		54	771	435	780
2	791	475	235	475	525	15		720	380	728
3	885	440	154	430	590		55			
4	979	408	071	395	645	0,014	56	620	251	569
35	3,050	374	1,000	360	2,665	14	56			
6	102	344	0,920	331	640	0,015	56	509	124	386
7	152	315		304		14	56			
8	200	284	755	272	412	13	56	410	0,980	175
9	220	251		240		14	56			
240	230	216	583	206	1,951	14	56	325	770	0,942
1	3,240									
2	240	164	435	154	487	13	55	253	593	731
3	230									
4	220					13	55	195	479	584
45	200		295		030					
6	180	100		93		13	55	150	396	475
7										
8	130		237		0,845	12	56	116	340	399
9										
250	070	68	176	61	643	13	55	92	295	339
1										
2	001	57	150	52	558			74	262	296
3										
4	2,925	49	133	44	497	13	55	62	258	264
55			125		473			58	228	252
6	859	45	119	40	452			52	218	239
7		44	114	40	436			49	212	231
8	783	43	110	39	423	14	53	48	206	223
9		42	109	38	415			45	202	218
260	720	42	107	38	413	14	51	44	199	215

Fortsetzung Tabelle 38:

WM	BiP	OA	OA	NA	NA	PC	TOP	BO	VP	Mi.3
Konz.	0,1 %	0,1 %	0,2 %	0,1 %	0,8 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,004 %	
LM	iOct.	iOct.	iOct.	iOct.	iOct.	Meth.	Meth.	iOct.	iOct.	iOct.
nm	Extinktionswerte									
261		0,041	0,106	0,037	0,409			0,041	0,196	0,210
2		41	104	0,038	404			40	196	209
3	2,589	0,040	102	37	0,400	0,013	0,047	37	197	0,208
4	538	40	0,101	0,036	402			0,036	200	209
65	2,509	43	106	39	417			37	205	212
6	2,510	47	115	43	441	13	45	39	210	219
7	510	50	123	46	463			0,040	214	223
8	479	0,051	0,125	0,047	0,470	12	43	38	219	226
9	421	49	120	45	462			35	223	226
270	341	0,045	0,115	0,041	0,453	12	41	31	229	226
1	2,302	46	120	43	471			0,030	238	234
2	336	56	142	52	523			38	249	250
3	410	68	164	63	579	11	37	46	256	263
4	468	0,071	0,175	0,066	0,605			0,048	261	0,269
75	2,476	69	169	64	591			44	0,262	266
6	424	61	153	57	546	9	33	36	261	258
7	316	48	129	45	492			0,028	250	242
8	2,301	0,046	0,126	0,042	0,478	8	29	29	240	0,234
9	384	58	147	53	516			38	233	237
280	499	68	167	61	558	7	28	46	231	0,242
1	561	0,069	0,171	0,062	0,563			0,047	231	242
2	589	63	158	57	522			40	229	235
3	2,595	55	141	50	485	6	26	34	220	223
4	590	47		42				29	199	200
85	571	39	102	34	360			26	171	173
6	500	32		27		6	26	23	138	144
7	292		64		231			22	109	118
8	1,905							21	83	94
9	462							20	64	78
290	104	13	29	7	166	6	24	19	48	64
295	0,179	4	7	6	32	4	22	16	11	29
300	20	2	5	0	21	4	20	14	4	22
325	0	0	3	0	15					
350	0	0	0	0	12					
375	0	0	0	0	10					
400	0	0	0	0	10					

— = Maximum

----- = Minimum

Tabelle 39:

Ultravioletspektren der Weichmacher

WM	BiP	PS	Mi.1	KP	PA	Mi.2	CP	BC	Mi.4	BO
Konz.	0,01%	0,1%		0,006%	0,03%		0,03%	0,1%		0,05%
LM	iOct.	iOct.	iOct.	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	iOct.	iOct.	iOct.	iOct.
nm	Extinktionswerte									
210	0,242	0,140	0,252	0,106	0,054	0,140	0,050	0,067	0,120	0,042
215	334	186	345	119	57	155	101	104	180	60
220	895	670	910	144	63	182	313	276	659	153
1										
2	1,415	1,150	1,430				415	525	1,078	248
3							435	652	216	282
4	805	1,385	835				449	745	310	298
25		304		177	74	217	455	785	362	0,299
6	2,109	114	2,126				0,459	0,790	376	294
7							459	762	1,379	280
8	340	0,800	361				455	730	360	269
9										
230	517	519	540	211	84	256	444	651	264	243
1										
2	661	359	685							213
3				233	89	280				196
4	780	304	780	240	0,092	0,296		446		181
35	819	0,299	2,800	245	90	0,291	280		800	165
6	2,840	301	795	249	0,087	0,299				150
7	820			0,251	98	306				136
8	810	329	680	245	111	319				124
9				229	143	336				
240	530	381	385	202	185	351	110	200	364	100
1				180	223	0,360				
2	076	446	066	0,170	0,236	359				
3				172	235	355				
4	1,700	527	1,862	0,178	223	346		100		63
45				0,176	223	346	68		183	
6	426	619	762	178	219	340				
7	320	661	731	185	205	336				
8	225	710	1,705	198	189	0,334				41
9	140	780	714	215	171	334				
250	064	840	732	236	156	339	54	30	107	33
1				257	145	346				31
2	0,960	940	739	281	135	359				29
3										26
4	860	1,023	748	334	124	392				25
55							0,050		83	23
6	795	158	818	394	113	439	51	9	82	22
7							52		82	21
8	750	219	1,824	460	108	489	52	7	0,081	20
9	730	217	798				52	7	83	0,018
260	719	218	772	516	104	531	53	7	85	0,019

Fortsetzung Tabelle 39:

WM	BiP	PS	Mi.1	KP	PA	Mi.2	CP	BC	Mi.4	BO
Konz.	0,01%	0,1%		0,006%	0,03%		0,03%	0,1%		0,05%
LM	i0ct.	i0ct.	i0ct.	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	i0ct.	i0ct.	i0ct.	i0ct.
nm				Extinktionswerte						
261	0,710	1,235	1,770	0,540	0,104	0,551	0,056	0,006	0,088	0,018
2	710	1,255	777	565	0,097	571	57	5	90	18
3	719	253	1,787	599	0,098	600	60	4	93	18
4	725	212	774	630	97	621	61	0,002	96	18
65	740	146	742	649	96	640	62	5	100	0,017
6	755	091	700	0,651	96	0,645	65	8	104	0,018
7	770	051	670	639	94	630	67	0,012	108	18
8	780	1,000	1,630	608	92	600	69	11	111	17
9	812	0,983	1,650				71	7	114	16
270	843	829	500	572	89	570	74	0,002	118	0,014
1	852	730	435					3	120	15
2	900	615	341	558	88	552	77	13	126	17
3	929	508	250				79	24	132	19
4	949	405	150	460	83	469	82	0,026	137	0,020
75	0,954	320	066				84	22	0,140	18
6	938	245	0,970	320	80	346	87	12	140	17
7	900	168	860				0,088	0,002	138	0,013
8	869	109	767	159	75	205	86	4	137	14
9	846	73	711				79	19	139	16
280	835	50	677	62	71	119	73	0,031	125	0,018
1	832	36	660				0,071	31	0,122	18
2	827	27	645	26	69	86	76	23	128	17
3	794	22	617				83	15	136	14
4	712	18	551	10	65	71	0,085	10	0,138	
85	600	17	467				77	7	126	
6	480	16	379	6	64	64	65	6	107	12
7	374	15	295				52	5	86	
8	283	14	228	3	59	60	42	4	71	
9	210	14	173				37	4	62	
290	155	13	132	1	57	56	33	4	56	10
295	26	11	34	0	49	50	25	3	42	9
300	5	8	18	0	44	45	20	3	38	6
325								2		3
350								2		0
375								0		0
400								0		0

_____ = Maximum

----- = MINIMUM

Tabelle 40:

Einzelmessungen der R_F -Werte und Berechnung der Mittelwerte

WM	BP		BiP		OP		NP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,441	0,037	0,452	0,032	0,636	0,007	0,621	0,017
	430	22	435	15	645	16	625	21
	535	127	535	115	750	121	730	126
	486	78	491	71	702	73	685	81
	432	24	455	35	685	56	675	71
	481	73	489	69	715	86	700	96
	344	64	355	65	585	44	565	39
	550	142	565	145	819	190	773	169
	232	176	254	166	462	167	420	184
	270	138	300	120	493	136	473	131
	314	94	338	82	534	95	505	99
	450	42	480	60	650	21	630	26
	462	54	496	76	726	97	705	101
	350	58	355	65	526	103	512	92
	346	63	345	75	540	89	500	104
	400	8	374	46	583	46	548	56
	411	3	424	4	643	14	607	3
Sa.	6,933	1,203	7,143	1,241	10,694	1,361	10,274	1,416
$\bar{u}$	0,408		0,420		0,629		0,604	
$\hat{f}_d$	0,071		0,073		0,080		0,083	
Abw.	17 %		17 %		13 %		14 %	
F_d	$\pm 0,017$		$\pm 0,018$		$\pm 0,019$		$\pm 0,020$	
WM	DP		MGP		BGP		OA	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,641	0,005	0,030	0,005	0,110	0,010	0,540	0,038
	660	14	35	0	95	5	495	7
	775	129	60	25	185	85	675	173
	720	74	39	4	95	5	564	62
	725	79	27	8	103	3	588	86
	730	84	29	6	114	14	578	76
	605	41	20	15	72	28	447	55
	814	168	20	15	101	1	614	112
	475	171	11	24	32	68	306	196
	521	125	48	13	58	42	338	164
	539	107	34	1	83	17	412	90
	660	14	45	10	145	45	560	58
	731	85	43	7	128	28	608	106
	546	100	49	14	99	1	418	84
	565	81	55	20	95	5	410	92
	626	20	26	9	92	8	487	15
	652	6	31	4	98	2	496	6
Sa.	10,985	1,303	0,602	0,180	1,705	0,367	8,536	1,420
$\bar{u}$	0,646		0,035		0,100		0,502	
$\hat{f}_d$	0,077		0,011		0,022		0,084	
Abw.	12 %		30 %		22 %		17 %	
F_d	$\pm 0,019$		$\pm 0,007$		$\pm 0,005$		$\pm 0,020$	

Fortsetzung Tabelle 40:

WM	NA		PS		PC		KP		TOP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,505	0,028	0,730	0,020	0,020	0,005	0,350	0,049	0,195	0,041
	470	7	770	20	25	0	320	19	175	21
	660	183	900	150	30	5	421	119	280	126
	551	74	783	33	17	8	341	40	185	31
	575	98	825	75	22	3	274	27	139	15
	544	67	819	69	17	8	338	37	181	27
	427	50	710	40			222	79	117	37
	574	97	884	134	15	10	376	75	172	18
	261	216	649	101	11	14	180	121	81	73
	328	149	676	74	10	15	196	105	87	67
	388	89	648	102	15	10	245	56	98	56
	535	58	745	5	20	5	380	79	190	36
	578	101	829	79	11	14	358	57	176	22
	394	83	645	105	49	24	246	55	128	26
	390	87	675	75	25	0	265	36	130	14
	444	33	700	50	87	62	296	5	138	16
			754	4			308	7	152	2
Sa.	7,624	1,420	12,742	1,136	0,374	0,183	5,115	0,966	2,624	0,638
$\bar{u}$	0,477		0,750		0,025		0,301		0,154	
f_d	0,089		0,067		0,012		0,057		0,037	
Abw	19%		9%		49%		19%		24%	
F_d	$\pm 0,022$		$\pm 0,016$		$\pm 0,003$		$\pm 0,014$		$\pm 0,009$	

WM	BC		OC		BO		GA		CP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,135	0,023	0,600	0,024	0,475	0,001	0,065	0,007	0,825	0,016
	125	13	565	11	455	21	80	22	860	19
	180	68	755	21	620	144	100	42	955	114
	108	4	634	142	517	141	77	19	867	26
	85	27	579	3	444	32	58	0	912	71
	114	2	656	80	506	30	47	11	920	79
	84	28	520	56	407	69	44	14	831	10
	122	10	690	114	559	83	66	8	959	118
	42	70	374	202	254	222	21	37	779	62
	72	40	406	170			39	19	792	49
	93	19	486	90			48	10	741	100
	155	43	650	74	585	108	75	17	825	16
	159	47	710	134	526	50	63	5	896	55
	99	13	503	73	404	72	59	1	734	107
	105	7	470	106			55	3	785	56
	100	12	570	6	448	28	48	10	779	62
	121	9	612	36	464	12	49	9	844	3
Sa.	1,899	0,435	9,780	1,342	6,664	1,013	0,994	0,234	14,304	0,963
$\bar{u}$	0,112		0,576		0,476		0,058		0,841	
f_d	0,026		0,071		0,073		0,014		0,057	
Abw	23%		14%		15%		24%		7%	
F_d	$\pm 0,006$		$\pm 0,017$		$\pm 0,018$		$\pm 0,003$		$\pm 0,014$	

Tabelle 41:

Einzelmessungen der R_A -Werte und Berechnung der Mittelwerte

WM	BP		BiP		OP		NP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,725	0,021	0,742	0,015	1,050	0,050	1,025	0,029
	761	57	770	43	1,141	141	1,105	51
	709	5	709	18	0,995	105	0,966	88
	755	51	762	35	1,089	11	1,069	15
	744	40	783	56	1,179	79	1,161	107
	731	27	744	17	081	19	1,062	8
	660	56	681	46	122	22	1,085	31
	809	105	832	105	190	90	1,125	71
	621	83	679	48	235	135	1,121	67
	666	38	738	11	213	113	1,167	113
	646	58	697	30	101	1	1,041	13
	693	77	739	12	000	100	0,969	85
	661	43	707	20	022	78	0,994	60
	676	28	686	41	049	51	1,019	35
	734	30	734	7	149	49	1,062	8
	702	2	656	71	039	61	0,962	92
	671	33	694	33	051	49	0,993	61
Sa.	11,964	0,754	12,353	0,608	18,706	1,154	17,926	0,934
$\bar{u}$	0,704		0,727		1,100		1,054	
f_d		0,044		0,036		0,068		0,055
Abw.		6%		5%		6%		5%
F_d		$\pm$ 0,011		$\pm$ 0,009		$\pm$ 0,017		$\pm$ 0,013

WM	DP		MGP		BGP		OA	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	1,059	0,072	0,050	0,014	0,183	0,012	0,900	0,030
	169	38	62	2	168	3	875	5
	025	106	79	15	245	74	895	25
	121	10	61	3	150	21	884	14
	248	117	46	18	178	7	1,015	145
	109	22	45	19	176	5	0,878	8
	162	31	39	25	140	31	860	10
	185	54	29	35	147	24	890	20
	272	141	28	36	85	86	821	49
	280	149	129	65	143	28	834	36
	111	20	71	7	172	1	849	21
	015	116	69	5	223	52	861	9
	022	109	61	3	185	14	861	9
	088	43	98	34	196	25	834	36
	201	70	117	53	202	31	873	3
	099	32	46	18	160	11	855	15
	065	66	51	13	161	10	810	60
Sa.	19,231	1,196	1,081	0,365	2,914	0,435	14,795	0,495
$\bar{u}$	1,131		0,064		0,171		0,870	
f_d		0,070		0,021		0,025		0,029
Abw.		6%		33%		15%		3%
F_d		$\pm$ 0,017		$\pm$ 0,008		$\pm$ 0,006		$\pm$ 0,007

Fortsetzung Tabelle 41:

WM	NA		PS		PC		KP		TOP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,842	0,016	1,200	0,126	0,033	0,003	0,584	0,063	0,325	0,059
	832	6	362	36	44	14	566	45	310	44
	875	49	192	34	40	10	556	35	380	114
	864	38	231	95	27	3	537	16	293	27
	992	166	441	115	39	9	473	48	247	25
	826	0	241	85	26	4	513	8	276	10
	821	5	365	39			426	95	225	41
	832	6	280	46	22	8	544	23	250	16
	689	137	735	409	28	2	491	30	217	49
	809	17	669	343	24	6	476	55	224	42
	789	28	332	6	30	0	505	16	202	64
	824	2	145	181	31	1	584	63	292	26
	824	2	161	165	15	15	516	5	254	12
	784	42	285	41	29	1	490	31	255	11
	830	4	436	110	53	23	564	43	277	11
	778	48	229	97	15	15	519	2	244	22
			232	94			504	17	248	18
Sa.	13,211	0,566	22,536	2,022	0,456	0,114	8,848	0,595	4,519	0,591
$\bar{u}$	0,826		1,326		0,030		0,521		0,266	
f_d		0,035		0,019		0,007		0,035		0,035
Abw		4%		9%		25%		7%		13%
F_d		$\pm 0,009$		$\pm 0,023$		$\pm 0,002$		$\pm 0,009$		$\pm 0,008$

WM	BC		BO		GA		CP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,225	0,033	0,792	0,002	0,108	0,007	1,375	0,122
	228	36	805	15	142	41	521	24
	238	46	821	31	132	31	265	232
	170	22	816	26	122	21	372	125
	147	45	767	23	101	0	572	75
	173	19	769	21	71	30	379	118
	159	33	784	6	85	16	620	123
	177	15	809	19	96	5	382	115
	113	79	679	111	57	44	2,090	593
	179	13			95	6	1,951	454
	192	0			101	0	525	28
	238	46	901	111	115	14	269	228
	231	39	769	21	92	9	255	242
	206	14	804	14	118	17	461	36
	224	32			117	16	670	173
	175	17	786	4	84	17	365	132
	197	5	759	31	80	21	380	117
Sa.	3,272	0,494	11,061	0,435	1,716	0,295	25,452	2,937
$\bar{u}$	0,192		0,790		0,101		1,497	
f_d		0,029		0,031		0,017		0,172
Abw		15%		4%		17%		12%
F_d		$\pm 0,007$		$\pm 0,008$		$\pm 0,004$		$\pm 0,042$

Tabelle 42:

Einzelmessungen der R_D -Werte und Berechnung der Mittelwerte

WM	BP		BiP		OP		NP	
	u	n	u	n	u	n	u	n
	0,806	0,003	0,824	0,011	1,165	0,102	1,139	0,074
	869	60	879	44	303	36	262	49
	793	16	793	42	111	156	081	132
	854	45	861	26	231	36	191	22
	733	66	771	64	165	107	145	68
	833	24	846	11	232	35	211	2
	765	44	793	42	305	38	261	48
	909	100	934	99	339	72	265	52
	759	50	827	8	505	238	370	157
	800	9	886	51	455	188	400	187
	761	48	821	14	290	23	227	14
	804	5	856	21	161	106	122	91
	766	43	821	14	189	78	152	61
	812	4	824	11	259	8	222	9
	841	32	841	6	319	52	220	7
	821	12	766	69	212	55	125	88
	829	20	856	21	295	28	222	9
Sa.	13,755	0,580	14,199	0,554	21,531	1,358	20,615	1,070
$\bar{u}$	0,809		0,853		1,267		1,213	
f_d	0,034		0,033		0,080		0,063	
Abw.	4%		4%		6%		5%	
F_d	$\pm 0,008$		$\pm 0,008$		$\pm 0,019$		$\pm 0,015$	
WM	DP		MGP		BGP		NA	
	u	n	u	n	u	n	u	n
	1,175	0,127	0,056	0,018	0,239	0,041	0,935	0,012
	332	30	71	3	194	4	950	3
	148	154	89	15	247	49	978	31
	269	33	69	5	169	29	977	30
	229	73	31	43	175	13	976	29
	263	39	81	7	197	1	941	6
	351	49	45	29	162	36	955	8
	330	28	30	44	165	33	934	13
	561	259	34	40	103	95	874	73
	542	240	143	69	172	16	971	76
	310	8	83	9	223	25	940	7
	180	122	80	6	259	61	956	9
	189	113	71	3	214	16	955	8
	305	3	118	44	236	38	942	5
	379	77	134	60	232	34	952	5
	285	17	54	20	188	10	911	36
	315	13	63	11	198	0		
Sa.	22,163	1,385	1,252	0,426	3,373	0,501	15,147	0,351
$\bar{u}$	1,304		0,074		0,198		0,947	
f_d	0,081		0,025		0,030		0,021	
Abw.	6%		34%		15%		2%	
F_d	$\pm 0,020$		$\pm 0,006$		$\pm 0,007$		$\pm 0,005$	

Fortsetzung Tabelle 42:

WM	PS		PC		KP		TOP		BC	
	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n
	1,351	0,189	0,037	0,002	0,684	0,050	0,361	0,057	0,250	0,028
	555	25	51	16	646	48	354	50	253	31
	333	197	44	9	623	25	415	111	267	45
	392	138	31	4	606	8	331	27	192	30
	420	110	38	3	466	132	237	67	145	77
	415	115	29	6	584	14	314	10	197	25
	585	55			495	103	261	43	189	33
	438	92	25	10	611	13	281	23	198	24
	2,119	589	34	1	586	12	264	40	138	84
	2,000	470	29	6	571	27	260	44	214	8
	1,571	41	36	1	596	2	238	66	226	4
	331	199	35	0	679	81	339	35	277	55
	349	181	18	17	598	0	295	9	268	46
	541	11	35	0	588	10	306	2	247	25
	648	118	61	26	646	48	317	13	256	34
	439	91	18	17	606	8	286	18	206	16
	521	9			621	23	303	1	243	21
Sa	26,008	2,630	0,521	0,118	10,170	0,604	5,162	0,616	3,766	0,586
$\bar{u}$	1,530		0,035		0,598		0,304		0,222	
f_d		0,155		0,007		0,036		0,036		0,035
Abw		10%		23%		6%		12%		16%
F_d		$\pm 0,038$		$\pm 0,002$		$\pm 0,009$		$\pm 0,009$		$\pm 0,009$

WM	OC		BO		GA		CP		u	n
	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n	u	ξ_n		
	1,111	0,041	0,879	0,027	0,120	0,004	1,529	0,198		
	141	11	920	14	164	48	739	12		
	119	33	919	13	148	32	415	312		
	131	21	924	18	138	22	552	175		
	0,985	167	756	150	99	17	550	177		
	1,139	13	875	31	80	36	570	157		
	162	10	910	4	99	17	885	158		
	121	31	909	3	107	9	551	76		
	219	67	827	79	69	47	2,540	813		
	200	48			114	2	340	613		
	179	27			119	3	1,798	71		
	161	9	1,045	139	134	18	472	255		
	160	8	0,893	13	107	1	455	272		
	200	48	965	59	141	25	752	25		
	146	6			134	18	915	188		
	170	18	919	13	98	18	599	228		
	232	80	936	30	99	17	702	25		
Sa	19,576	0,638	12,677	0,593	1,970	0,334	29,364	3,755		
$\bar{u}$	1,152		0,906		0,116		1,727			
f_d		0,038		0,042		0,020		0,221		
Abw		3%		5%		17%		13%		
F_d		$\pm 0,009$		$\pm 0,010$		$\pm 0,005$		$\pm 0,054$		

Tabelle 43:

Einzelmessungen der R_G -Werte und Berechnung der Mittelwerte

WM	BP		BiP		OP		NP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,785	0,088	0,802	0,084	0,135	0,051	1,109	0,069
	735	38	745	27	102	18	068	28
	764	67	764	46	071	13	042	2
	735	38	742	24	060	24	040	0
	716	19	754	36	134	50	119	79
	792	95	806	88	174	10	152	112
	639	58	662	56	090	6	052	12
	705	8	725	7	039	45	0,981	59
	546	151	595	123	081	3	984	56
	533	164	590	128	0,971	113	934	106
	634	63	683	35	1,079	5	1,020	20
	763	66	814	96	101	17	068	28
	688	9	736	18	062	22	030	9
	696	1	706	12	080	4	051	11
	645	52	645	73	010	74	0,935	105
	731	34	683	135	080	4	1,000	40
	737	40	760	42	152	68	088	48
Sa.	11,844	0,991	12,212	1,030	18,421	0,527	17,673	0,784
$\bar{u}$	0,697		0,718		1,084		1,040	
f_d		0,058		0,061		0,031		0,046
Abw.		8%		8%		3%		4%
P_d		$\pm 0,014$		$\pm 0,015$		$\pm 0,008$		$\pm 0,011$
WM	DP		MGP		BGP		OA	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	1,145	0,032	0,054	0,008	0,198	0,025	0,974	0,088
	128	15	60	2	162	11	846	16
	108	15	86	24	264	91	965	103
	082	31	60	2	146	27	861	1
	1,200	87	45	17	171	2	977	115
	1,201	88	49	13	187	14	952	90
	128	15	38	24	135	38	834	28
	031	82	26	36	128	45	782	80
	115	12	25	37	75	98	719	143
	029	84	95	33	142	31	666	196
	089	24	69	7	168	5	832	30
	119	6	76	14	246	73	950	88
	062	51	64	2	192	19	896	34
	120	7	101	39	204	31	859	3
	055	58	103	41	178	5	766	96
	142	29	48	14	167	6	889	27
	169	56	56	6	176	3	888	26
Sa.	18,923	0,672	1,055	0,319	2,939	0,524	14,656	1,164
$\bar{u}$	1,113		0,062		0,173		0,862	
f_d		0,039		0,019		0,031		0,069
Abw.		4%		30%		18%		8%
P_d		$\pm 0,010$		$\pm 0,005$		$\pm 0,008$		$\pm 0,017$

Fortsetzung Tabelle 43:

WM	NA		PS		PC		KP		TOP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,910	0,096	1,315	0,013	0,036	0,006	0,631	0,115	0,352	0,089
	804	10	315	13	43	13	548	32	299	36
	943	129	285	17	43	13	600	84	400	137
	841	27	199	103	26	4	523	7	285	22
	955	141	389	87	37	7	455	61	231	32
	896	82	349	47	28	2	556	40	299	36
	797	17	322	20			414	102	218	45
	724	90	115	187	14	16	474	42	218	45
	628	186	520	218	25	5	421	95	190	73
	646	168	332	30	19	11	385	131	167	96
	782	32	309	7	30	0	495	21	195	68
	906	92	261	41	34	4	644	128	322	59
	851	37	209	93	16	14	535	20	264	01
	808	6	322	20	30	0	505	11	263	0
	729	85	260	42	47	17	495	21	243	20
	810	4	278	24	16	14	540	24	254	10
			351	49			551	35	272	9
Sa	13,030	1,202	22,131	1,011	0,444	0,126	8,773	0,969	4,472	0,778
$\bar{u}$	0,814		1,302		0,030		0,516		0,263	
f_d	0,075		0,060		0,008		0,057		0,046	
Abw.	9%		5%		28%		11%		17%	
F_d	$\pm 0,018$		$\pm 0,015$		$\pm 0,002$		$\pm 0,014$		$\pm 0,011$	

WM	BC		OC		BO		GA		CP	
	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n	u	ϵ_n
	0,235	0,044	1,081	0,091	0,856	0,055	0,117	0,017	1,488	0,021
	214	23	0,966	24	778	23	137	37	470	17
	257	66	1,079	89	886	85	143	43	363	104
	166	25	0,974	16	794	7	118	18	338	129
	142	49	963	27	739	62	97	3	515	48
	187	4	1,082	92	834	33	76	24	493	26
	158	33	0,970	20	759	42	83	17	571	104
	154	37	871	119	705	96	83	17	205	262
	99	92	876	114	595	206	50	50	828	361
	143	48	800	180			76	24	560	93
	188	3	980	10			99	1	495	28
	263	72	1,101	111	990	189	127	27	399	68
	240	49	0,040	50	800	1	96	4	302	165
	212	21	030	40	828	27	121	21	505	38
	196	5	0,878	112			103	3	467	0
	183	8	1,040	50	817	16	88	12	421	46
	216	25	095	105	831	30	88	12	511	44
Sa.	3,253	0,604	16,826	1,250	11,212	0,872	1,702	0,325	24,931	1,554
$\bar{u}$	0,191		0,990		0,801		0,100		1,467	
f_d	0,036		0,074		0,062		0,019		0,091	
Abw.	18%		7%		8%		19%		6%	
F_d	$\pm 0,009$		$\pm 0,018$		$\pm 0,015$		$\pm 0,005$		$\pm 0,022$	

V. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. B.Rau Fette, Seifen, Anstrichmittel (FSA)
63, 382 (1961)
2. N. N. Kunststoffrundschaу, 11, 569 (1961)
3. W.O.P.Kettel Fleischwirtschaft, 12, 1017 (1960)
4. E.Schultze Ernährungswissenschaft, 9, 195 (1962)
5. W.Gißeke Fleischwirtschaft, 12, 997 (1960)
6. J.Ziemba Food Engineering, 32, 60 (1960)
7. N. N. Kunststoffberater, 7, 361 (1962)
8. J.Kalkschmidt Fette, Seifen, A., 64, 163 (1962)
9. E.Flückinger Mitt. Lebensm.Unters.Hygiene, Bern
50, 499 (1959)
10. A.Linder Statistische Methoden, Basel (1945)
11. H.Anders Kunststoffe, Plastics, 4, 61 (1957)
12. N. N. Kunststoffrundschaу, 11, 576 (1961)
13. R.Mossdorf Fleischwirtschaft, 12, 443 (1960)
14. G.Nitsch " , 12, 1015 (1960)
15. N. N. Kunststoffberater, 7, 83 (1962)
16. N. N. Modern Packaging, 34, 83 (1961)
17. N. N. Kunststoffrundschaу, 11, 74 (1961)
18. N. N. " , 11, 673 (1961)
19. N. N. Modern Packaging, 33, 98 (1960)
20. W.Thode Mitt.Fachgruppe Lebensmittelchemie
11, 221 (1957)
21. K.Wucherpfennig, G.Bretthauer Fruchtsaftindustrie, 7, 40 (1962)
22. W.Pfab Z.f.LM-Untersuchung, 115, 428 (1961)
23. H.Müller Mitt.Fachgr.LM-Chemie, 14, 259 (1960)
24. J.Eisenbrand, H.W.Eich Z.f.LM-Untersuchung, 112, 194 (1960)
25. O.Wanger Mitt.LM-Unters.Hyg., 50, 493 (1959)
26. N. N. Kunststoffberater, 7, 83 (1962)
27. Lü Jen-hav, A.Schwartz Kunststoffe, 51, 313 (1961)
28. U.Leesment Milchwissenschaft, 13, 491 (1958)
29. M.E.Schulz, E.Hetzel " , 15, 223 (1961)
30. E.Overgage British Plastics, 34, 584 (1961)
31. J.V.Smith Paper Backs, Ldn., 3, 48 (1961)
32. L.W.Turner, V.E.Yarsly British Plastics, 34, 588 (1961)
33. P.Hopf " 33, 248 (1960)
34. O.Hermann Angewandte Chemie, 73, 633 (1961)

35. R.HeiB Fruchtsaftindustrie, 7, 200 (1962)
36. I.Mellan The behavior of Plasticizers, Pergamon Press 1961, S.3
37. G.M.Kline Modern Plastics, 39, 6, 123 (1962)
38. N. N. Farbe und Lack, 68, 65, 495 (1962)
39. N. N. Kunststoffrundschaue, 11, 552 (1961)
40. E.H.Hueck v.d.Plas Plastica, 13, 1216 (1960)
41. N. N. Kunststoffirundschaue, 11, 313 (1961)
42. H.E.Eich Z.f.IM-Untersuchung, 115, 46 (1961)
43. D.v.W.Knappe Kunststoffe, 52, 387 (1962)
44. L.Robinson-Görnhardt " , 47, 265 (1957)
45. J.Fink Z.f.IM-Untersuchung, 107, 209 (1958)
46. O.R.Klimmer, I.U.Nebel Arzneimittelforschung, 10, 44 (1960)
47. N. N. Seifen, Öle, Fette, Wachse, 80, 127 (1960)
48. K.Thinius, E.Schroeder Nahrung, 2. 297 (1958)
49. H.Berger Kunststoffe, 51, 582 (1961)
50. Y.Minematu ref: Chem.Zentralbl., 1961, 8492
51. K.Thinius, E.Schroeder, U.Naurick Plaste & Kautschuk, 4, 409 (1957)
52. S.F.Chancellor Nature, London, 185, 841 (1960)
53. A.Heesch Dtsch.IM-Rundschaue, 45, 93 (1949)
54. H.Berger Kunststoffe, 47, 151 (1957)
55. L.Robinson-Görnhardt " , 47, 54 (1957)
56. H.Mühlschlegel Bundesgesundheitsbl., 1, 148 (1958)
- 56a. Mitt.des Bundesges. Amtes " , 1, 235 (1958)
57. K.G.Bergner Dtsch.IM-Rundschaue, 58, 101, 140 (62)
58. K.Meyerhans Mitt.IM-Untersuch.Hyg., 50, 478 (1959)
59. R.HeiB Kunststoffe, 50, 75 (1960)
60. L.Robinson-Görnhardt " , 52, 67 (1962)
61. Gesetz zur Änderung und Ergänzung des Lebensmittel-
61a.gesetzes BGBl I, S.950 (1958)
62. N. N. Kunststoffrundschaue, 11, 517 (1961)
63. Mitt.des Bundesges. Amtes Bundesgesundheitsbl., 5, 98 (1962)
64. " " , 4, 211 (1961)
65. " " , 5, 242 (1962)
66. " " , 5, 223 (1962)
67. P.Rasenack Ernährungswirtschaft, 7, 65, 129 (60)

68. Entwurf zur Untersuchung des Ätherextraktes auf Weichmacher der Kunststoff-Kommission (BGA) - nicht veröffentlicht
69. H.Gnamm, W.Sommer Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, Stuttgart (1958)
70. K.Thinius Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher, Berlin (1960)
71. K.Thinius Plaste & Kautschuk, 1, 194 (1954)
72. A.Merz Kunststoffe Plastics, 8, 36 (1961)
73. Handbuch der BASF-Kunststoffe, Ludwigshafen (1958 und 1959)
74. Bayer Kunststoffe, Leverkusen (1959)
75. J.Seifter Ind.Med.and Surg., 23, 479 (1954)
76. C.C.Smith A.M.A.Arch.Ind.Hyg.& Occup.Med., 7, 310 (1953)
77. R.S.Harris A.M.A.Arch.Ind.Helth, 13, 259 (1956)
78. siehe 69 S.574
79. A.J.Lehmann Ass. of Food & Drug Officials of USA 15, Nr.3, 82 (1951)
80. D.K.Harris Brit.J.Ind.Med., 10, 267 (1953)
81. F.S.Malette, E.v.Haam A.M.A.Arch.Ind.Hyg.& Occup.Med., 6, 231 (1952)
82. H.Luther, H.Meyer, H.Loew Z.f.analyt.Chemie, 170, 155 (1959)
83. R.G.Hirt, R.H.Schmitt, R.W.Stafford Analyt.Chemistry, 27, 354 (1955)
84. G.C.Whitnack, E.St.Clair, Gantz " , 24, 1060 (1952)
85. J.Ryan, G.B.Watkins Indust. and Eng.Chem., 5, 191 (1933)
86. J.Haslam, W.Soppet Analyst, 75, 63 (1950)
87. M.A.Elliott, A.R.Jones, L.B.Lockhart Anal.Chemistry, 19, 10 (1947)
88. J.Haslam, S.Grossmann, D.C.M.Squirell, S.F.Loveday Analyst, 78, 92 (1953)
89. J.Haslam, W.Soppet, H.A.Willis J.appl.Chemistry, 1, 112 (1951)
90. K.Thinius Analyt.Chemie der Plaste, Berlin (1952)
91. D.Hummel Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse, München (1958)
92. J.Gasparic, J.Borecky J.of Chromatography, 4, 138 (1960)
93. A.D. Clarke British Plastics, 31, 16 (1958)
94. J.Franc ref.: Z.f.analyt.Chemie, 168, 287 (1959)
95. J.G.Kirchner, A.N.Prater, J.Americ.Chem.Soc., 52, 3715
A.J.Haagen-Smit (1930)

96. N.L.Drakel, J.Bronitzky J.Americ.Chem.Soc., 52, 3715 (1930)
97. R.W.Stafford, R.J.Francel, F.J.Shay Analyt.Chemistry, 21, 1454 (1949)
98. R.F.Goddu, N.F.Le Blanc, " , 27, 1251 (1955)
99. G.Norvitz " , 31, 2012 (1959)
100. E.Bayer, K.H.Reuther Angewandte Chemie, 68, 698 (1956)
101. A.Seher Fette, Seif., Anstr., 58, 401 (1956)
102. W.Burns J.appl.Chemistry, 5, 599 (1955)
103. A.D.Clarke, G.Bazill British Plast., 31, 16 (1958)
104. K.Thinius, E.Schroeder Chem.Technik, 8, 323 (1956)
105. D.Braun, H.Geenen J.of Chromatogr., 7, 56 (1962)
106. Houben Weyl Methoden der org.Chemie, 3/2, S.598
107. M.Clasper, J.Haslam J.appl.Chemistry, 7, 328 (57) (1955)
108. M.H.Swann Analyt.Chemistry, 29, 1353 (1957)
109. C.P.A.Kappelmeier Farbenzeitung, 40, 1141 (1935)
110. M.H.Swann, M.L.Adams, G.C.Esposito Analyt.Chemistry, 27, 1426 (1953)
111. O.D.Shreve, M.R.Heether " , 23, 441 (1951)
112. F.C.Thames Ind.Eng.Chem., 8, 418 (1936)
113. B.W.Wurzschnitt Z.f.analyt.Chemie, 129, 233 (1949)
114. K.Braunsdorf Z.f.LM.Untersuchung, 98, 434 (1954)
115. A.Montag, H.Thiel Mitt.Fachgr.LM-Chem., 14, 85 (1960)
116. F.Nagy Act.Chim Acad.Sci.Hung, 26, 481 (61)
117. K.Thinius, E.Möbius ChemTechnik, 7, 392 (1955)
118. G.C.Whitnack, E.St.Clair, Gantz Analyt.Chemistry, 25, 553 (1953)
119. A.F.Williams, D.Kenyon Ta lanta 2, 79 (59); ref. Z.f.analyt. Chemie, 173, 335
120. G.C.Whitnack, E.St.Clair, Gantz Analyt.Chemistry, 27, 359 (1955)
121. N.H.Furmann, C.E.Bricker J.Americ.Chem.Soc., 64, 660 (1942)
122. H.Stalcup, M.Fauth, J.O.Watts, R.W.Williams Analyt.Chemistry, 29, 1483 (1957)
123. L.D.Cook, G.C.Shaw, D.H.Salomon " , 34, 1179 (1962)
124. N.E.M.Hagethorn, I.P.v.Kesteren Plastica, 9, 448 (1956) nach 91.
125. M.Staub Mitt.LM-Unters.Hyg., 49, 1 (1958)
126. R.B.Burnes, D.W.Southward, W.H.T.Davison J.appl.Chemistry, 8, 291 (1958)
127. D.N.Kendall, R.R.Hampton H.Hansdorff, F.Pristera Appl.Spectroskop., 7, 179 (1953)

Lebenslauf

Am 19.Mai 1934 wurde ich, Emil Herbert Goeckel, in St.Mandé (Frankreich) als Sohn des Prokuristen Jakob Reinhold Göckel und seiner 1941 verstorbenen Ehefrau Elisabeth, geb.Wagner, geboren.

Von Ostern 1940 bis Herbst 1944 besuchte ich Volksschulen in Bad Kreuznach und Boppard /Rhein, anschließend 9 Jahre lang, mit einer Unterbrechung von 11 Monaten im Jahre 1945, die Oberschule für Jungen zu Boppard. Am 3.März 1953 legte ich meine Reifeprüfung ab.

Nach einer zweijährigen Praktikantenzeit in der "Alten Apotheke" zu Boppard /Rhein bestand ich am 27.September 1955 in Koblenz die pharmazeutische Vorprüfung.

Vom Wintersemester 1955/56 an studierte ich Pharmazie an der Albert Ludwig-Universität in Freiburg /Br. und legte dort am 17.September 1958 meine pharmazeutische Staatsprüfung ab.

Vom 1.Oktober 1958 bis 31.März 1959 leistete ich die für die Erlangung der Bestallung als Apotheker notwendige praktische Tätigkeit in der Stadtapotheke zu Haslach i.K.

Vom Wintersemester 1958/59 bis Wintersemester 1959/60 studierte ich Lebensmittelchemie in Freiburg /Br. und an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt /Main.

Nach einjähriger Praktikantenzeit beim städtischen Lebensmitteluntersuchungsamt der Stadt Frankfurt /Main bestand ich am 30.Mai 1960 die lebensmittelchemische Hauptprüfung.

Im Sommersemester 1960 begann ich auf Anregung und unter der Anleitung von Herrn Professor Dr.Dr. W. Diemair mit meiner Dissertationsarbeit.

Emil Herbert Goeckel

